

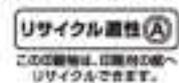
平成27年度原子力施設等防災対策等委託費
(商用再処理施設の経年変化に関する研究) 事業
事業報告書

平成28年3月

国立研究開発法人 日本原子力研究開発機構

本報告書は、国立研究開発法人日本原子力研究開発機構が原子力規制委員会原子力規制庁からの委託により実施した平成27年度原子力施設等防災対策等委託費（商用再処理施設の経年変化に関する研究）事業の成果を取りまとめたものです。

この印刷物は再生紙を使用しています



平成 27 年度原子力施設等防災対策等委託費
(商用再処理施設の経年変化に関する研究) 事業

受託研究成果報告書

目次

1. まえがき	1-1
1.1. 業務目的	1-1
1.2. 業務内容	1-1
1.3. 本年度実施概要	1-2
1.3.1 腐食に関する試験研究	1-2
1.3.2 環境割れに関する試験研究	1-3
1.4. 実施体制	1-5
2. 腐食に関する試験研究	2-1
2.1. 溶液組成及び運転条件の腐食への影響評価試験	2-2
2.1.1 溶液組成等の影響評価データ取得	2-2
2.1.2 硝酸溶液中の亜硝酸濃度の評価試験	2-26
2.1.3 溶液組成等の影響のシミュレーションによる検討	2-48
2.2. ネプツニウムを用いた腐食試験	2-66
2.2.1 試験方法	2-66
2.2.2 試験結果と考察	2-66
2.3. ネプツニウムの価数変化試験	2-69
2.3.1 試験方法	2-69
2.3.2 試験結果と考察	2-69
2.4. まとめ	2-72
3. 環境割れに関する試験研究	3-1
3.1. ジルコニウム製機器の応力腐食割れ試験	3-1
3.1.1. 実液模擬環境電気化学特性評価試験	3-2
3.1.2. 実液模擬環境下低ひずみ速度引張試験	3-32
3.2. 異材接合継手の水素ぜい化割れ試験	3-51
3.2.1. 水素吸収ぜい化割れ評価試験	3-52
①放射線分解水素吸収によるぜい化検討試験	3-52
②水素ぜい化発生条件検討のための基礎データ取得試験	3-79
3.3. まとめ	3-106

4. 外部専門家のレビュー	4-1
5. あとがき	5-1

1. まえがき

1.1. 業務目的

我が国の商用再処理施設の主工程は海外の先行商用再処理施設の技術を導入し、設計・建設されたが、近年、海外の事業者及び規制機関において、高レベル廃液濃縮缶の寿命にはデポジットの形成及び溶液中のネプツニウムが大きく影響すること、また亜硝酸の挙動が重要であることが報告されている。一方、プルトニウム濃度が高い溶液を扱うジルコニウム製機器では、腐食電位が高くなることによる不働態皮膜の破壊及び放射線分解水素による水素ぜい化に起因する環境割れが懸念される。特に、ジルコニウム、タンタル及びステンレス鋼で構成される異材接合継手は、安全審査において設計及び工事の方法の認可以降の段階で所管行政庁の確認すべき重要事項の一つと指摘された機器であり、事業者が作成したトラブル等とその対策の事例集でも再処理工場で発生が予想されるトラブルの一つとしてプルトニウム濃縮缶の加熱濃縮後の溶液が流れる異材接合継手からの漏えいを取り上げられている。

本研究は、我が国の商用再処理施設に導入された減圧条件で運転するステンレス鋼製の高レベル廃液濃縮缶の腐食に関して、腐食メカニズム及び腐食支配因子の影響に関する技術的知見を試験研究により取得し、これらの知見に基づいて硝酸溶液中のステンレス鋼において発生する粒界腐食の腐食進展評価式を策定するとともに、事業者の高経年化対策の妥当性確認のための技術情報基盤として整備することを目的とする。また、ジルコニウムが用いられている機器等の環境割れに関して、再処理工程において最もプルトニウム濃度が高い溶液を扱うジルコニウム製の加熱機器であるプルトニウム濃縮缶の応力腐食割れに関する技術的知見（メカニズム、発生条件（しきい値）、発生部位及び検査方法）及びジルコニウム／タンタル／ステンレス鋼異材継手の水素ぜい化割れに関する技術的知見（メカニズム、発生条件（しきい値）、発生部位及び検査方法）を試験研究により取得し、事業者の高経年化対策の妥当性確認のための技術情報基盤として整備することを目的とする。

1.2. 業務内容

上記の目的を達成するために、平成 24 年度より試験装置及び分析装置の整備を開始し、平成 25 年度より一部の試験を開始した。平成 27 年度は、引き続き、平成 25 年度に開始した試験および、ネプツニウムを用いた実機の腐食環境を評価するための試験を行った。また、水素ぜい化割れについては、平成 27 年度はタンタル及びタンタルの合金のほか接合継手を対象に試験を行った。また、メカニズム検討のために必要な文献調査を行った。

1.3. 本年度実施概要

1.3.1. 腐食に関する試験研究

腐食に関する試験研究では、減圧操作により沸点を下げた加熱濃縮する商用再処理施設の高レベル廃液濃縮缶を想定し、溶液組成（酸濃度、塩濃度、高酸化性イオン及びガンマ

線)及び運転条件(溶液温度及び減圧度)が腐食に及ぼす影響を明らかにし、高酸化性イオンの再酸化挙動及び亜硝酸の挙動を適切に反映した複数の高酸化性イオンが共存する系の腐食進展評価式を構築することを目的として、非放射性の高酸化性イオンを用いて上記の運転パラメータを変化させた浸漬腐食試験及び伝熱面腐食試験を行うとともに、各条件のうち代表的な条件における亜硝酸濃度、腐食加速金属イオンの原子価を測定し再酸化挙動を確認し、評価した。さらに、実機環境の評価のために、ネプツニウムを用いて、価数変化データ及び電気化学データ等を取得した。また、バナジウム等の模擬金属イオンを使用した試験結果の検証及び腐食進展評価式を検証することを目的として、ネプツニウムを用いた腐食試験データを取得した。

平成27年度は、ネプツニウムを用いた腐食試験データ取得を開始し、バナジウムを用いた腐食試験等により検討を進めている腐食進展評価式を構築するための試験を行った。また、実機の腐食環境の評価のために、引き続きネプツニウムを用いて価数変化データを取得した。

①溶液組成及び運転条件の腐食への影響評価試験

- a. 減圧環境下(沸騰/非沸騰、伝熱面/浸漬)における温度、減圧度、硝酸濃度、バナジウム等の複数の高酸化性イオンの原子価別の濃度が、腐食速度、反応速度定数、活性化エネルギー等に及ぼす影響に関する試験データを取得した。
- b. 硝酸溶液中での酸化性金属イオンの価数変化と亜硝酸濃度の関係を調べた。
- c. 硝酸溶液中の金属イオンの腐食への影響評価方法を検討するため、常圧環境/減圧環境、沸騰/非沸騰、伝熱面/浸漬における硝酸濃度、亜硝酸濃度、硝酸塩濃度及びバナジウム等の複数の高酸化性イオンの原子価別の濃度等のパラメータが、腐食速度、反応速度定数、活性化エネルギー等に及ぼす影響についてシミュレーション計算手法を用いて検討を行った。

②ネプツニウムを用いた腐食試験

- a. ネプツニウムを含む硝酸溶液を作成し、伝熱面腐食試験を実施した。なお、試験に伴い発生した放射性廃棄物は適切に処理処分を行った。
- b. ネプツニウムの腐食加速効果を調べ、バナジウムの効果と比較した。

③ネプツニウムの価数変化試験

- a. 電気化学試験セルを用いて、減圧沸騰条件下でのネプツニウムの価数変化に関するデータを取得した。また、ガラスセル等の試験消耗品を購入した。なお、試験に伴い発生した放射性廃棄物は適切に処理処分を行った。

1.3.2. 環境割れに関する試験研究

環境割れに関する試験研究では、最もプルトニウム濃度が高い溶液を扱うジルコニウム

製の加熱機器であるプルトニウム濃縮缶を想定し、数百 g/L の高濃度プルトニウムを含む沸騰硝酸溶液の環境中での応力腐食割れの発生条件（しきい値）及び発生メカニズムに関する技術的情報を取得することを目的として、高濃度プルトニウム硝酸溶液中におけるジルコニウムの腐食環境を電気化学測定により調べるとともに、同等の腐食環境を非放射性的の模擬金属イオン及び電気化学的に再現した硝酸溶液中で応力腐食割れ評価試験を行った。

また、ジルコニウム／タンタル／ステンレス鋼より構成される異材継手の水素ぜい化割れに関する技術的知見（メカニズム、発生条件（しきい値）、発生部位及び検査方法）を取得することを目的として、硝酸溶液中に置ける水素吸収挙動、水素ぜい化挙動及び水素侵入・拡散挙動に関する試験を実施した。

平成 27 年度は、応力腐食割れについては、硝酸濃度をパラメータとした電気化学データ取得試験引張試験を行うとともに、応力腐食割れ発生と変色皮膜成長との関係及び変色皮膜の生成条件を確認するための試験を行った。また、水素ぜい化割れについては、実機相当の異材接合継手を対象とした試験を実施した。

(1) ジルコニウム製機器の応力腐食割れ試験

①実液模擬環境電気化学特性評価試験

a. 平成 25 年度にホットラボ内に設置した電気化学試験装置及び分光光度計並びに調整したプルトニウム溶液を用いて、主に硝酸濃度を变化させた硝酸溶液を準備し、硝酸濃度をパラメータとして、ジルコニウムの電気化学特性（電位、分極曲線及びプルトニウムの原子価）に及ぼす影響を評価した。また、高腐食電位条件において生成され応力腐食割れ発生に寄与すると考えられる変色皮膜の生成臨界電位等に関して、プルトニウムを含む硝酸溶液中においてジルコニウムの浸漬試験を実施し、表面状態の変化（変色皮膜の発生の有無）を目視等により観察し、電気化学的に高腐食電位条件とし腐食環境を模擬した試験方法の妥当性を検証した。なお、試験に伴い発生した放射性廃棄物は適切に処理処分を行った。

②実液模擬環境下低ひずみ速度引張試験

a. 腐食電位をパラメータとして引張試験を実施し、破断時間の硝酸濃度依存性を評価した。また、変色皮膜の生成に着目し、溶液条件、変色皮膜生成及び割れ発生の関係に関するデータを取得するとともに、硝酸以外の酸を用いて変色皮膜生成挙動を調査し、硝酸との違いの有無を確認し、変色皮膜生成メカニズム及び生成条件について検討した。さらに、変色後の酸化皮膜の結晶構造について分析した。

(2) 異材接合継手の水素ぜい化割れに関する試験

①水素吸収ぜい化割れ評価試験

- a. 放射線環境下で水素ぜい化割れ評価試験を実施するとともに、電気化学的に金属表面に水素を発生させた環境中にて硝酸溶液中における水素ぜい化の評価試験を実施し、異材接合継手における水素ぜい化の発生の可能性を評価するためのデータを取得した。
- b. 実機異材接合部界面組成を模擬したタンタル-ジルコニウム合金を製作し、放射線環境下で水素ぜい化割れ評価試験を実施するとともに、電気化学的に金属表面に水素を発生させた環境中にて硝酸溶液中における水素ぜい化の評価試験を実施した。
- c. タンタル及びタンタルを主体とする合金について、腐食影響及びひずみの導入等による水素吸収促進に関連する文献調査を行い、得られた知見を整理した。

②発生条件検討のための基礎データ取得試験

a. 水素吸収特性評価試験

実機相当の異材接合継ぎ手、及び接合部界面組成を模擬したタンタル-ジルコニウム合金について、硝酸溶液中にて吸収した水素量を定量評価し、材料の水素吸収特性を明らかにするとともに、水素放出挙動の評価に基づき水素吸収方法が水素吸収・放出挙動へ及ぼす影響を検討した。

b. 水素ぜい化に及ぼす応力・ひずみ量影響評価試験

実機相当の異材接合継手について、電気化学的な水素チャージ下で定応力引張試験や定ひずみ引張試験を実施し、水素ぜい化に及ぼす応力及びひずみの影響を評価した。

c. 水素侵入・拡散特性評価試験

異材接合継手を構成するタンタル-ジルコニウム合金等について水素侵入・透過試験を実施し、金属中における水素拡散速度および水素拡散係数を評価した。これまでの研究で得られた異材接合継手構成金属の水素拡散速度などのデータを用い、実機相当の異材接合継ぎ手における水素吸収量および侵入深さの時間経過を評価した。

1.4. 実施体制

本業務は、安全研究センターが実施した。そのため研究業務実施者は、すべて安全研究センターの本務者または兼務者とした。さらに、原子力基礎工学研究部門及び核燃料サイクル工学研究所 福島技術開発試験部と連携して実施した。連携の業務範囲としては、原子力基礎工学研究部門及び核燃料サイクル工学研究所 福島技術開発試験部はデータの採取を行い、安全研究センターが採取したデータの検証・評価を行った。なお、試験研究の一部については、埼玉大学、株式会社 UI 技研、東京工業大学および九州工業大学に再委託して実施した。

本業務の成果は安全規制の技術的な根拠に資することから、研究成果の客観性、公正性をより高めるために試験計画及び試験により得られた成果については、安全研究委員会の下に設ける原子力機構外の専門家による専門部会において検討を行った。また、利益相反

とならないよう本契約期間中は本試験研究の実施担当者は被規制側から再処理施設で使用されている材料に関する経年変化研究を実施していない。

2. 腐食に関する試験研究

本章では、減圧操作により沸点を下げ、加熱濃縮する商用再処理施設の高レベル廃液濃縮缶を主とするステンレス鋼製機器の腐食事象に関する試験研究を行った。

高レベル廃液濃縮缶は、Pu, U を分離し取り除いた後の抽出廃液を濃縮し、減溶処理するステンレス鋼製の機器である。燃料由来の高酸化性金属イオンや硝酸などの酸化性イオン濃度も高く、厳しい腐食環境にある。そこで本研究では、腐食メカニズム及び腐食支配因子の影響に関する技術的知見を取得し、これに基づく腐食進展評価式を策定するとともに、事業者の高経年化対策の評価のための技術的根拠として整備することを目的とした。

平成 27 年度は、以下について実施した。

まず「溶液組成及び運転条件の腐食への影響評価試験」として、

- ・ 減圧環境下における温度、圧力、硝酸濃度、金属イオン濃度が腐食速度等に及ぼす影響に関する試験データを取得し、それらを用いた腐食進展評価式を策定の上、妥当性を検証した。
- ・ また、硝酸溶液中の金属イオン価数変化挙動と硝酸由来化学種濃度の関係を整理するために、金属イオン酸化反応中に気相中へ溶液より排出される窒素酸化物濃度や溶液中の亜硝酸濃度を調べ、反応機構を検討した。
- ・ 硝酸溶液中の高酸化性金属イオンの腐食への影響評価手法の検討として、硝酸濃度、亜硝酸濃度、酸化性金属イオン濃度の原子価別の濃度等を、化学平衡に関する熱力学モデルを構築し、シミュレーション計算手法を用いて実験結果を解析した。
- ・ 腐食に及ぼす溶液沸騰の影響について文献調査結果を元に考察した。

次に「ネプツニウムを用いた腐食試験」では、

- ・ ネプツニウムを含む硝酸溶液を作成し、伝熱面腐食試験を実施した。
- ・ ネプツニウムの腐食加速効果と模擬金属イオン（バナジウム）を使用した試験結果の検証を行った。

そして「ネプツニウムの価数変化試験」では、減圧沸騰条件下でのネプツニウムの価数変化に関するデータを取得し、模擬金属イオンの価数変化挙動と比較・検証した。

2.1 溶液組成及び運転条件の腐食への影響評価試験

2.1.1 溶液組成等の影響評価データ取得

ここでは、温度、圧力、硝酸濃度、金属イオン濃度が腐食速度に及ぼす影響に関する試験データを取得し、それらを用いた腐食進展評価式を策定の上、妥当性を検証した結果を示す。

本研究では、腐食進展評価式を、下記の様に腐食速度が各酸化剤による腐食速度の総和で表現することを検討している。

$$CR_{\text{HNO}_3+\text{M}_1+\text{M}_2+\dots} = CR_{\text{HNO}_3} + CR_{\text{M}_1} + CR_{\text{M}_2} + \dots \quad (\text{式 2.1.1-1})$$

ここで、 $CR_{\text{HNO}_3+\text{M}_1+\text{M}_2+\dots}$ は複数の金属イオン種 (M1、M2、…) が溶解した硝酸溶液中のステンレス鋼腐食速度、 CR_{HNO_3} 、 CR_{M_1} 、 CR_{M_2} は各酸化剤 (HNO₃、M1、M2) による腐食速度である。

また、腐食反応が各酸化剤濃度の1次で進行すると仮定した場合、下記の様に整理できる。

$$CR_{\text{HNO}_3+\text{M}_1+\text{M}_2+\dots} = k_{\text{HNO}_3} [\text{HNO}_3] + k_{\text{M}_1} [\text{M}_1] + k_{\text{M}_2} [\text{M}_2] + \dots \quad (\text{式 2.1.1-2})$$

ここで、 k_{HNO_3} 、 k_{M_1} 、 k_{M_2} は各酸化剤 (HNO₃、M1、M2) による腐食反応の反応速度定数、 $[\text{HNO}_3]$ 、 $[\text{M}_1]$ 、 $[\text{M}_2]$ は各酸化剤の濃度である。

そこで、①腐食進展評価式策定のための基礎データ取得及び式の検証では、バナジウム (V)、クロム (Cr)、ルテニウム (Ru) などの複数種の金属イオン種を含む硝酸溶液中の腐食速度として平成26年度受託事業において実施した模擬高レベル廃液を用いた腐食試験結果を用い、新たに V、Cr、Ru をそれぞれ1種類含む硝酸溶液中の腐食速度を取得し、式 2.1.1-1 の検証を行った。②腐食速度の酸化剤濃度依存性の検証では、腐食速度の酸化剤濃度依存性の評価として、酸化剤である金属イオンや硝酸濃度をかえた場合の腐食機構の変化を検討するためのデータ取得として、電気化学試験を実施した。③沸騰の影響評価では、模擬高レベル廃液を用いて、減圧沸騰条件での浸漬腐食試験、および電気化学試験、V を添加した硝酸溶液中の減圧沸騰条件下での電気化学試験を行い、沸騰が腐食に及ぼす影響について検討するためのデータ取得を実施した。

① 腐食進展評価式策定の為の基礎データ取得及び式の検証

a. 試験方法

試験溶液は表 2.1.1-1 に示すような濃度に調製した計4種類を使用した。各溶液の金属イオン濃度は、平成26年に実施した模擬高レベル廃液中の濃度と同じとした。本報告では、モル濃度の単位として mol/L または M を用いる。

供試材料は、平成24年度に作成した R-SUS304ULC 相当材 (組成：表 2.1.1-2) である。この SUS304ULC 鋼の板材より長さ 10mm、幅 10mm、厚さ 5mm 角材を切り出し、支持用の穴をあけ、試験片とした。この試験片は、表面を研磨後、エタノールにて脱脂し、寸法測定および重量測定後に試験に供した。

浸漬腐食試験装置の概略を図 2.1.1-1 に示す。試験片2個をセパラブルフラスコ内に配置し、後静かに試験溶液 200mL をセパラブルフラスコに注入した。セパラブルフラスコ上

部に内部に冷却水を流したコンデンサを接続し、試験溶液の蒸気を還流できるようにした。加熱にはマントルヒーターを使用し、先端が試験片近傍となる様に設置した熱電対と温度調節器で温度一定になる様に制御した。また、フラスコはホットスターラー上に設置し、攪拌子で攪拌させながら試験を行った。

試験温度は、303、333、353、373K で、圧力は大気圧下で行った。腐食時間は、240 時間を 1 バッチとしたバッチ試験を合計 5 バッチ行った。バッチ毎に腐食試験用模擬溶液は更新し試験片は 5 バッチ通して同じ物を使用した。試験片はバッチ間で、エタノールを用いた超音波洗浄後に試験片重量測定、表面観察を行った。また、全ての使用後の試験液について、硝酸濃度、金属イオン (Fe, Cr, Ni, V, Ru) の分析をそれぞれ、中和滴定および高周波誘導結合プラズマ発光分光分析法により分析した。

b. 試験結果

図 2. 1. 1-2~5 に腐食試験 5 バッチ後の試験片の外観写真および表面 SEM 像を示す。いずれの条件でも、粒界に沿って減肉する粒界腐食が観察され、それが進行すると結晶粒が脱落する脱粒が観察された。

図 2. 1. 1-6 にバッチ毎の重量減少より算出したすべてのバッチ間腐食速度の温度依存性を示す。各温度での腐食速度の平均値 CR_{HNO_3} 、 $CR_{\text{HNO}_3+\text{V}}$ 、 $CR_{\text{HNO}_3+\text{Ru}}$ 、 $CR_{\text{HNO}_3+\text{Cr(III)}}$ は表 2. 1. 1-3 の様に算出される。

溶液中の酸濃度及び各種金属イオン濃度は、中和滴定法および誘導結合プラズマ (ICP) 発光分光法によって定量分析を実施し、試験前後で変化が無い事を確認した。

c. 腐食進展評価式の検証

式 2. 1. 1-1 の検証として、 HNO_3 、V、Ru、Cr(III)それぞれの腐食速度から算出した計算値 $CR_{\text{HNO}_3+\text{V}+\text{Ru}+\text{Cr(III)}}$ とすべてを含む溶液中の腐食速度 (実験値) を比較する。

まず、計算値 $CR_{\text{HNO}_3+\text{V}+\text{Ru}+\text{Cr(III)}}$ は式 2. 1. 1-1 より次の様な式で与えられる。

$$CR_{\text{HNO}_3+\text{V}+\text{Ru}+\text{Cr(III)}} = CR_{\text{HNO}_3} + CR_{\text{V}} + CR_{\text{Ru}} + CR_{\text{Cr(III)}} \quad (\text{式 2. 1. 1-3})$$

また、得られた実験値より、各腐食速度は以下のような式で与えられる。

$$CR_{\text{HNO}_3} [\text{g}/\text{m}^2\text{h}] = 2.38 \times 10^{10} \exp(-1.05 \times 10^4/T) \quad (\text{式 2. 1. 1-4})$$

$$CR_{\text{HNO}_3+\text{V}} [\text{g}/\text{m}^2\text{h}] = 3.71 \times 10^{15} \exp(-1.33 \times 10^4/T) \quad (\text{式 2. 1. 1-5})$$

$$CR_{\text{HNO}_3+\text{Ru}} [\text{g}/\text{m}^2\text{h}] = 3.44 \times 10^{13} \exp(-1.16 \times 10^4/T) \quad (\text{式 2. 1. 1-6})$$

$$CR_{\text{HNO}_3+\text{Cr(III)}} [\text{g}/\text{m}^2\text{h}] = 3.23 \times 10^9 \exp(-9.81 \times 10^3/T) \quad (\text{式 2. 1. 1-7})$$

各金属イオンのみによる腐食速度 CR_{V} 、 CR_{Ru} 、 $CR_{\text{Cr(III)}}$ は以下の式より求める事ができる。

$$CR_{\text{V}} = CR_{\text{HNO}_3+\text{V}} - CR_{\text{HNO}_3} \quad (\text{式 2. 1. 1-8})$$

$$CR_{\text{Ru}} = CR_{\text{HNO}_3+\text{Ru}} - CR_{\text{HNO}_3} \quad (\text{式 2. 1. 1-9})$$

$$CR_{\text{Cr(III)}} = CR_{\text{HNO}_3+\text{Cr(III)}} - CR_{\text{HNO}_3} \quad (\text{式 2. 1. 1-10})$$

算出した計算値 $CR_{\text{HNO}_3+\text{V}+\text{Ru}+\text{Cr(III)}}$ と模擬高レベル廃液中との腐食速度の比較を図 2. 1. 1-7 に示す。いずれの温度でも、模擬高レベル廃液中の腐食速度と比較的よい一致を示した。以上より、式 2. 1. 1-1 は実験値と概ね一致する事がわかった。

表 2.1.1-1 試験条件

	硝酸(mol/L)	金属イオン種, 濃度(mol/L)
1	8	-
2	8	V, 0.011
3	8	Ru, 0.118
4	8	Cr(III), 0.025

表 2.1.1-2 R-SUS304ULC 鋼の化学組成 (mass%)

Fe	Cr	Ni	Mn	Si	P	S	C
Bal.	18.43	10.63	1.11	0.38	0.012	0.002	0.009

表 2.1.1-3 各温度溶液条件での浸漬試験より得られた腐食速度の平均値(g/m²h)

温度(K)	硝酸単味	硝酸+V	硝酸+Ru	硝酸+Cr(III)
303	0.0001	0.0004	0.0011	0.0001
333	0.0007	0.0311	0.0098	0.0006
353	0.0034	0.2520	0.1500	0.0038
373	0.0119	0.9959	1.6325	0.0105

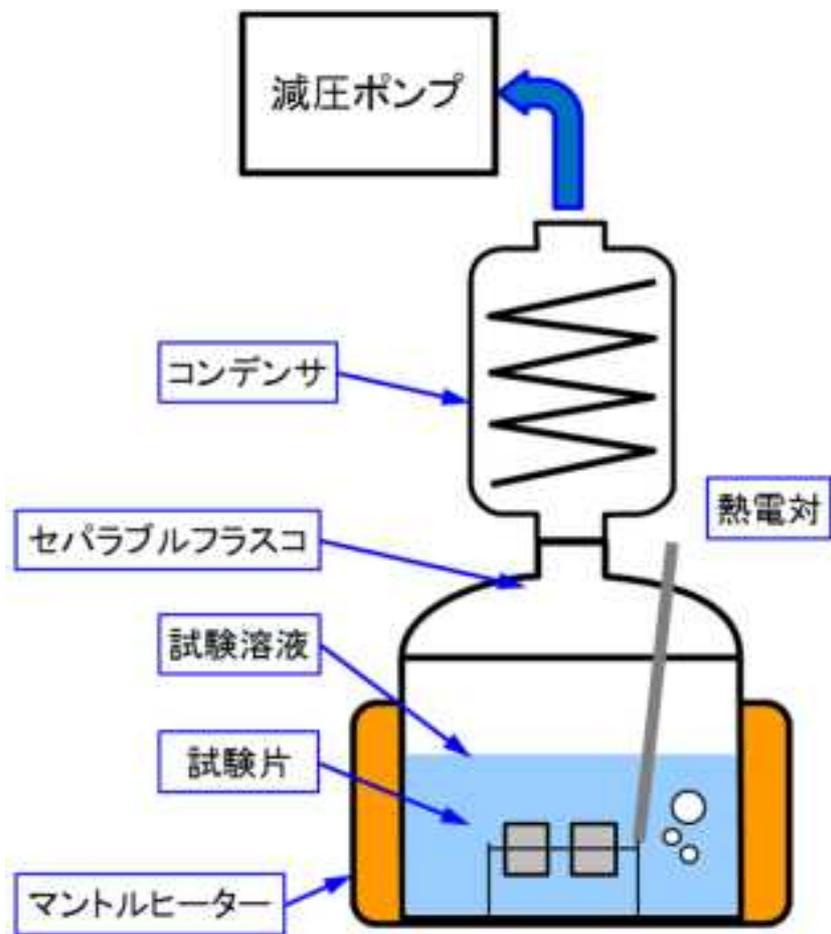


図 2.1.1-1 減圧下浸漬腐食試験装置の概略図

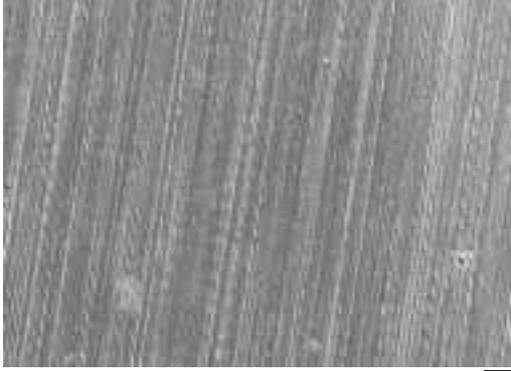
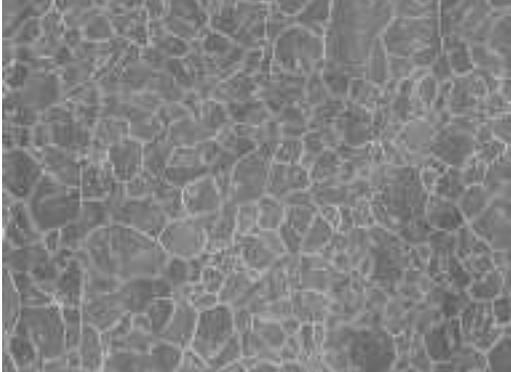
試験条件	外観写真	表面 SEM 像
303K		 100μm
333K		
353K		
373K		

図 2.1.1-2 腐食試験後の試験片の外観写真および表面 SEM 像（硝酸単味溶液中）

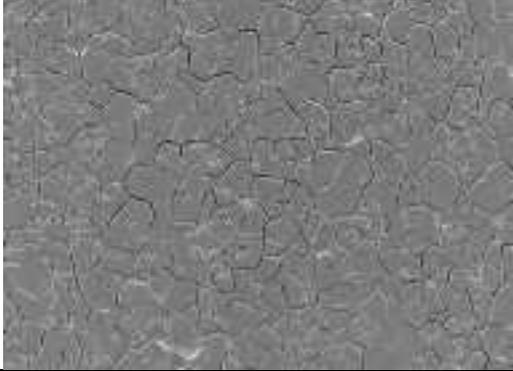
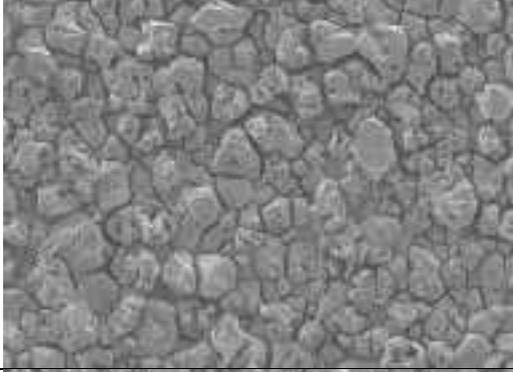
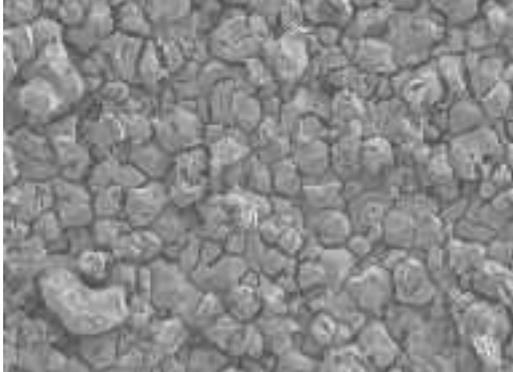
試験条件	外観写真	表面 SEM 像
303K		 100μm
333K		
353K		
373K		

図 2.1.1-3 腐食試験後の試験片の外観写真および表面 SEM 像（硝酸+V 溶液中）

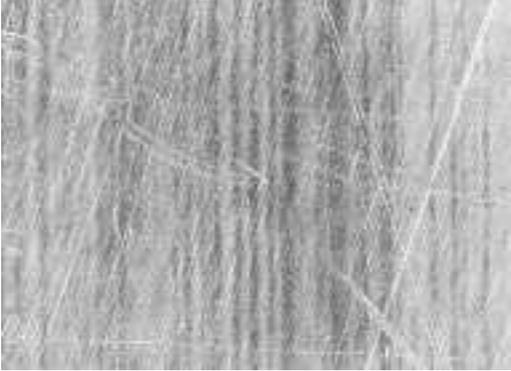
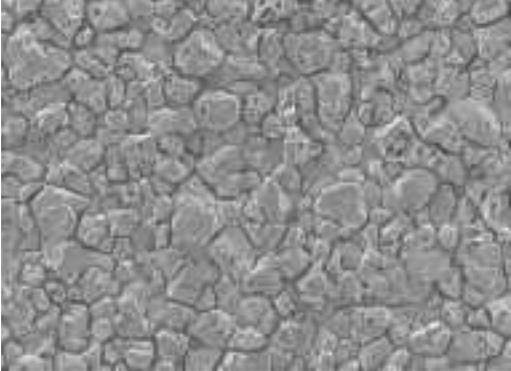
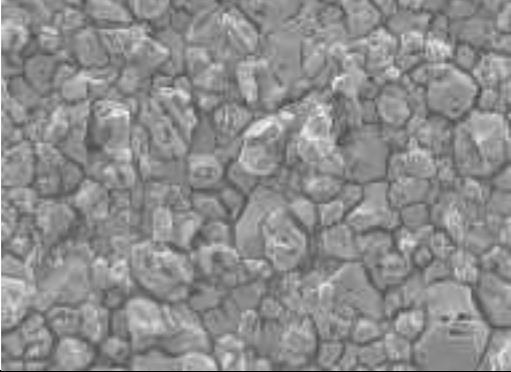
試験条件	外観写真	表面 SEM 像
303K		 100μm
333K		
353K		
373K		

図 2. 1. 1-4 腐食試験後の試験片の外観写真および表面 SEM 像（硝酸+Ru 溶液中）

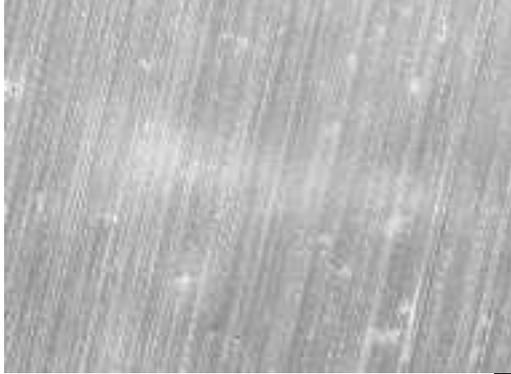
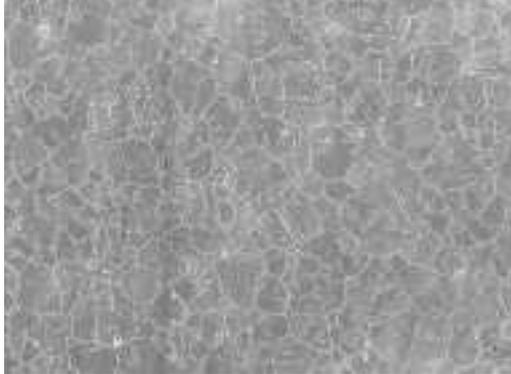
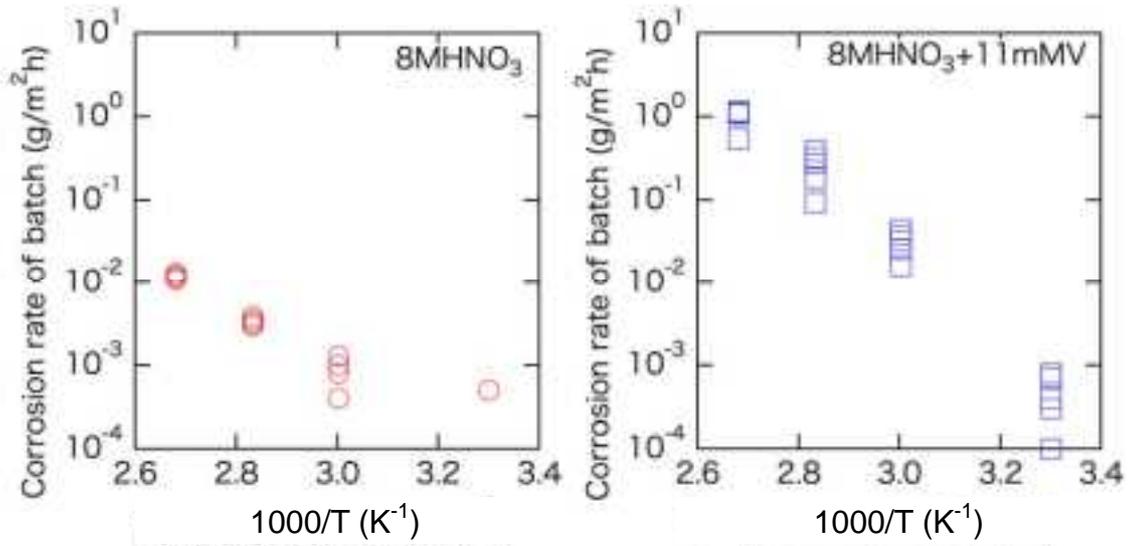
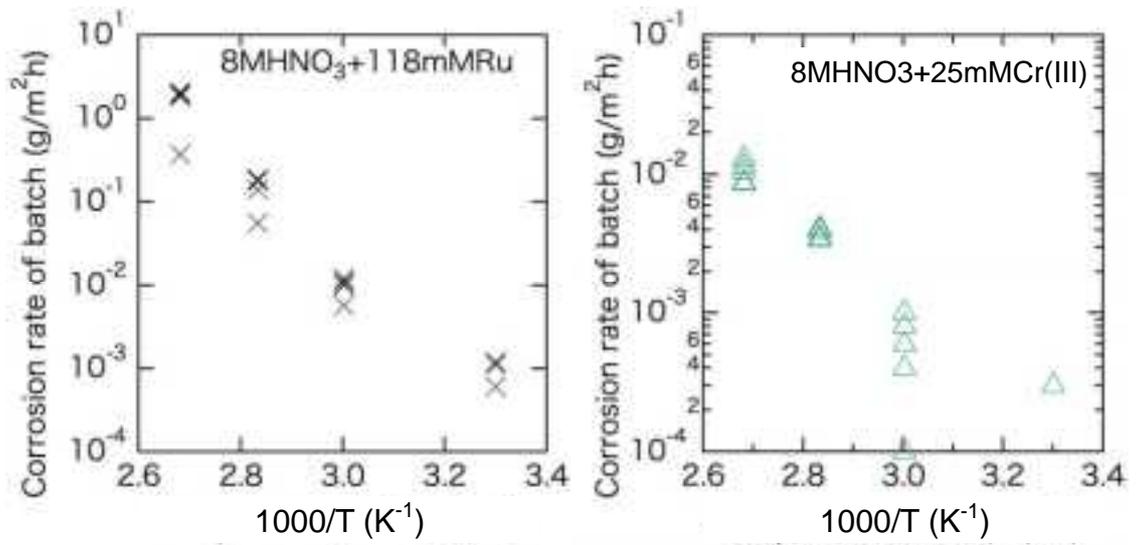
試験条件	外観写真	表面 SEM 像
303K		
333K		
353K		
373K		

図 2.1.1-5 腐食試験後の試験片の外観写真および表面 SEM 像（硝酸+Cr(III)溶液中）



(a) 硝酸単味

(b) 硝酸+V



(c) 硝酸+Ru

(d) 硝酸+Cr(III)

図 2.1.1-6 各バッチ間の重量減少より算出した腐食速度の経時変化

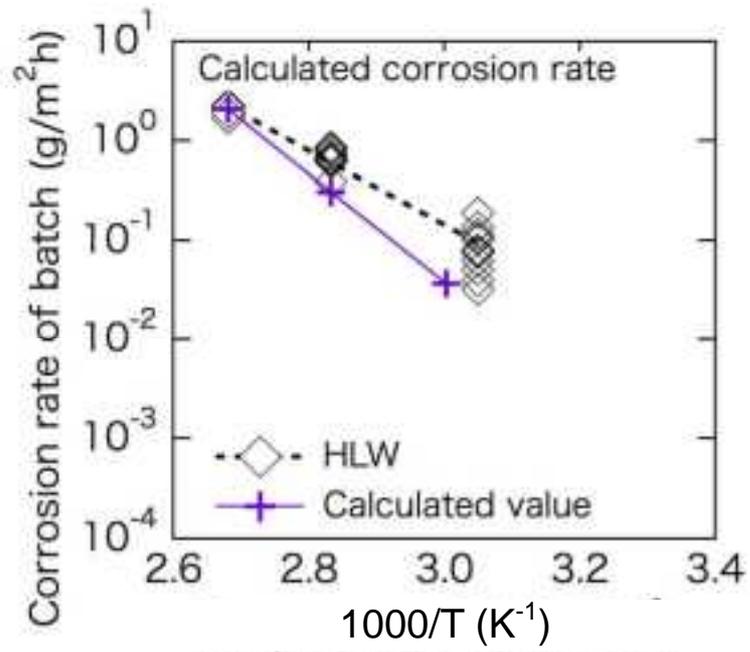


図 2.1.1-7 計算値 $CR_{\text{HNO}_3+\text{V}+\text{Ru}+\text{Cr (III)}}$ と模擬高レベル廃液中との腐食速度の比較

② 腐食速度の酸化剤濃度依存性の検証

平成 26 年度受託事業において、模擬金属イオンである V を用いたステンレス鋼 SUS310Nb の浸漬腐食試験を実施し、V 及び硝酸濃度変化が腐食速度に及ぼす影響を調べた。その結果、V 濃度、硝酸濃度が上昇すると腐食速度が増加した。この腐食速度の変化の考察として、本年度は電気化学試験により分極曲線を取得した。

a. 試験方法

供試材料は、平成 24 年度製作の Nb を添加したオーステナイト系ステンレス鋼 SUS310Nb 鋼を使用した。この SUS310Nb 鋼の板材より長さ 30mm、幅 10mm、厚さ 5mm 角材を切り出し、Zr 製の導電棒を差し込むネジ穴をつけた。試験溶液は、表 2.1.1-4 に示す組成の溶液を用いた。試験装置は図 2.1.1-1 と同じ様に電極を差し込む 5 個口のセパラブルフラスコを用い、内部液に飽和塩化カリウム溶液を用いた銀塩化銀参照電極、Pt 対極、試験片を作用極とした電気化学セルを用いた。試験溶液は 400mL とし、マントルヒーターで加熱した。試験温度は表 2.1.1-4 に示す通りであり、全て常圧で行った。ポテンショスタットを用いて加熱開始後 2 時間自然浸漬電位 (OPC) を測定した後、OPC より +0.05V から 0.33mV/sec でカソード分極曲線を、-0.05V から 0.33mV/sec でアノード分極曲線をそれぞれ取得した。

b. 試験結果

図 2.1.1-8～10 に各試験溶液および温度での分極曲線を示す。これより、以下の様な結果を得た。

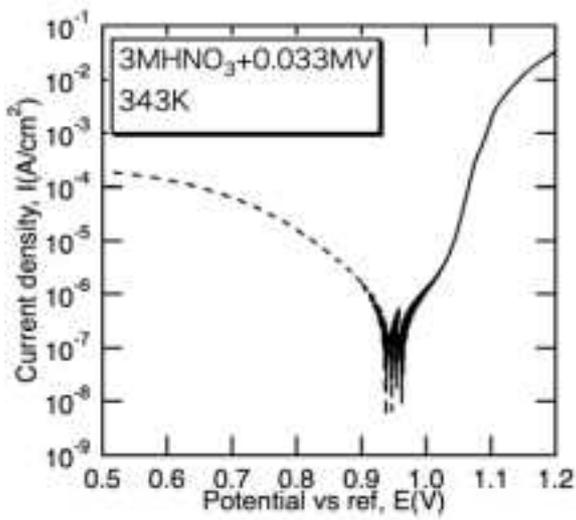
- ・ 同一溶液条件において、温度が上がるにつれて腐食電位が貴な電位へ移行し、カソード・アノード分極曲線いずれも電流密度が上昇した。
- ・ 同一硝酸濃度における V 濃度変化の影響では、アノード分極曲線は、いずれの温度において、V 濃度が異なっても比較的よい一致をしめした。しかし、カソード分極曲線の結果から、V 濃度上昇により腐食電位が貴な電位へ移行し、さらに電流密度の上昇が確認され、カソード反応が促進されていることを示した。
- ・ 同一 V 濃度における硝酸濃度変化の影響では、アノード分極曲線より、腐食電位とともに全体的に貴側への移行が確認された。さらにアノード分極曲線も電流密度の上昇がみられた。

以上より、V 濃度が上昇するとカソード反応 (V 還元反応) 速度が上昇するため、腐食速度上昇を招き、硝酸濃度が上昇すると、アノード反応 (ステンレス鋼溶解反応) 速度およびカソード反応の両方に寄与することで腐食速度の上昇を招くことがわかった。

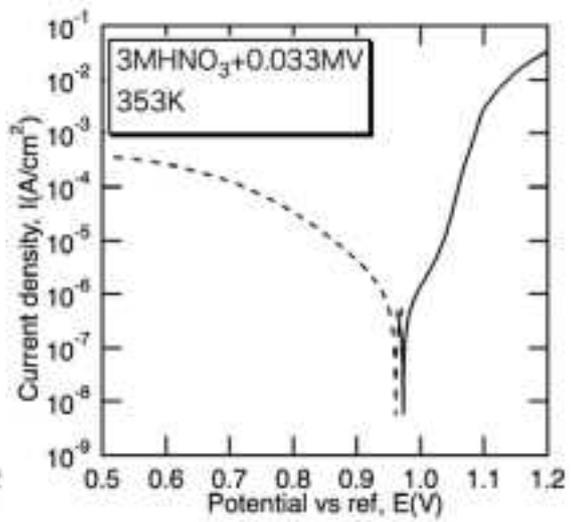
このことから、金属イオンを含む硝酸溶液中のステンレス鋼の腐食反応は、必ずしも一つの反応が律速している訳ではなく、活性化支配と拡散支配いずれも想定される。従って、腐食に関わるあらゆる反応の速度を反映している浸漬腐食試験より得られた腐食速度から、活性化エネルギー等の議論については検討中である。

表 2.1.1-4 試験条件

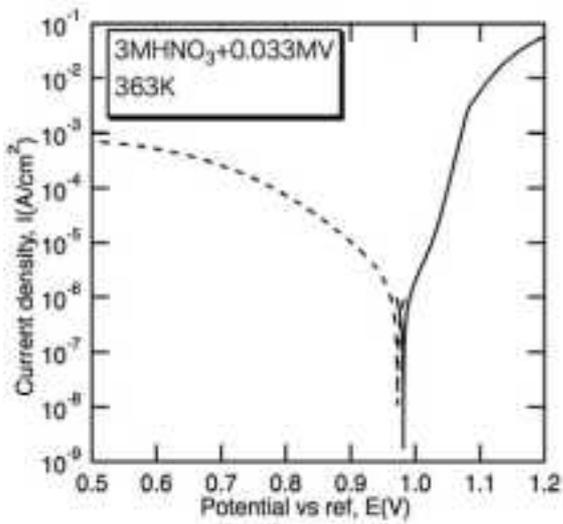
溶液成分濃度 (M)		温度 (K)
硝酸	V	
3	0.033	343
		353
		363
		373
3	0.1	363
		373
8	0.033	363
		378



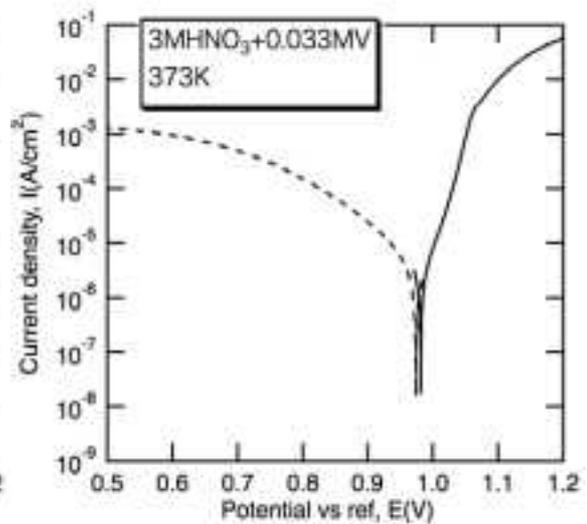
(a) 343K



(b) 353K

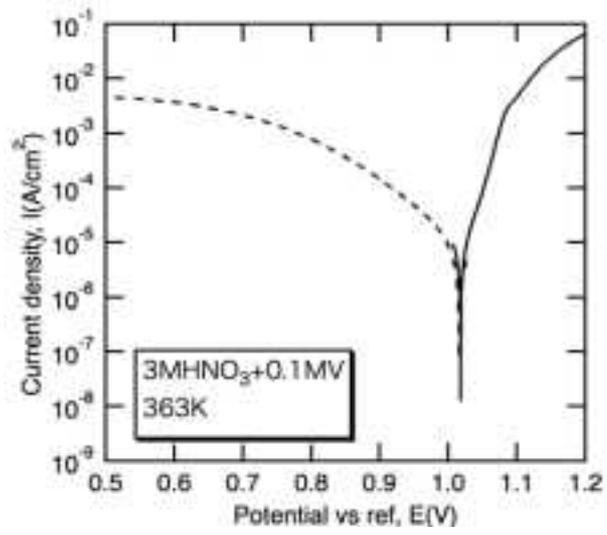


(c) 363K

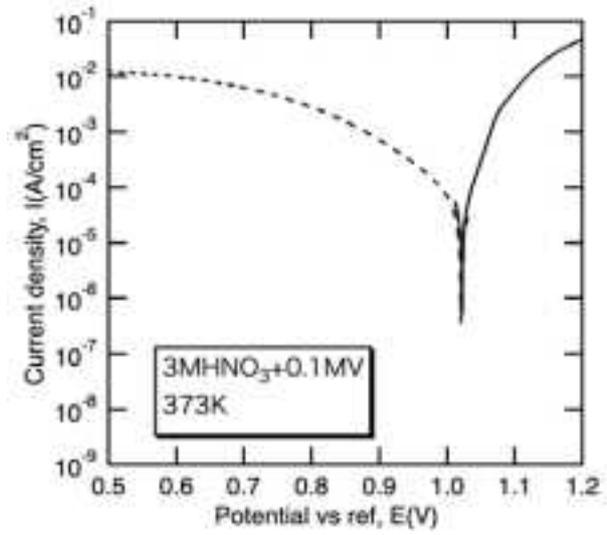


(d) 373K

図 2.1.1-8 3M 硝酸+0.033M V 溶液中の分極曲線

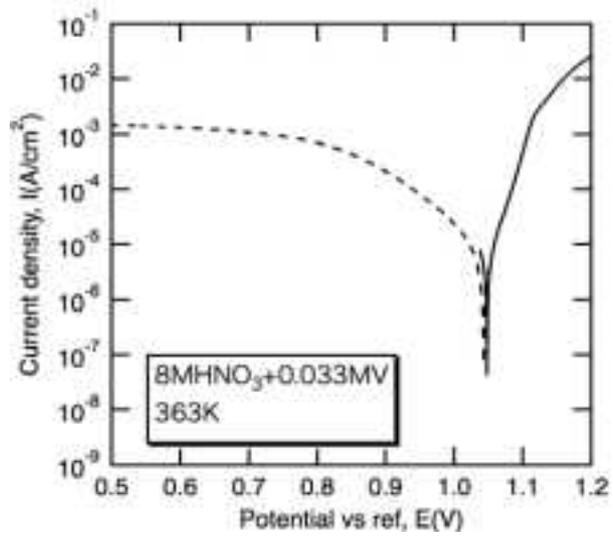


(a) 363K

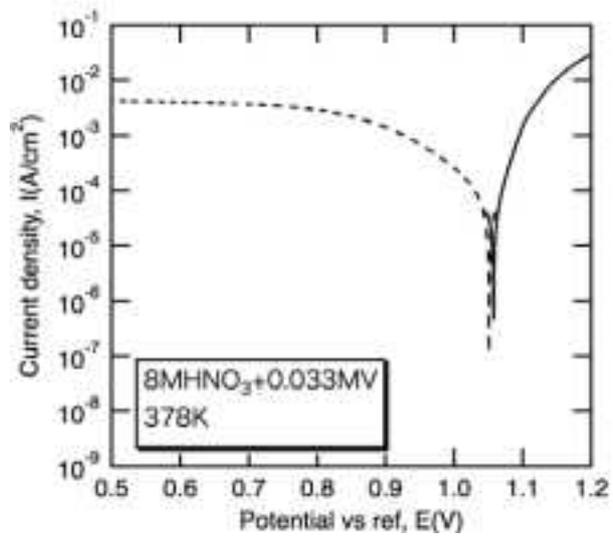


(b) 373K

図 2. 1. 1-9 3M 硝酸+0. 1M V 溶液中の分極曲線



(a) 363K



(b) 378K

図 2.1.1-10 8M 硝酸+0.033MV 溶液中の分極曲線

③沸騰の影響評価

③-1 減圧下沸騰浸漬腐食試験による腐食速度取得

a. 試験方法

試験溶液は平成 26 年度受託事業で用いたものと同じ非放射性模擬高レベル廃液（表 2.1.1-5 に溶液組成）を使用した。供試材料は、平成 24 年度に作成した R-SUS304ULC 相当材である。この SUS304ULC 鋼の板材より長さ 10mm、幅 10mm、厚さ 5mm 角材を切り出し、支持用の穴をあけ、試験片とした。この試験片は、表面を研磨後、エタノールにて脱脂し、寸法測定および重量測定後に試験に供した。減圧浸漬腐食試験装置の概略を図 2.1.1-1 に示すものを使用した。試験片 2 個をセパラブルフラスコ内に配置し、後静かに試験溶液 200mL をセパラブルフラスコに注入した。セパラブルフラスコ上部に内部に冷却水を流したコンデンサを接続し、試験溶液の蒸気を還流できるようにした。また、コンデンサを通して減圧ポンプと接続し、セパラブルフラスコ内を減圧状態で一定に調節できるようにした。加熱にはマントルヒーターを使用し、先端が試験片近傍となる様に設置した熱電対と温度調節器で温度一定になる様に制御した。また、フラスコはホットスターラー上に設置し、攪拌子で攪拌させながら試験を行った。温度/圧力条件は 353K/22.7kPa、373K/55.3kPa で、腐食時間は 240 時間を 1 バッチとしたバッチ試験を行った。バッチ毎に腐食試験用模擬溶液は更新した。試験片はバッチ間で、試験片重量測定、表面観察を行った。

b. 試験結果

図 2.1.1-11 に腐食試験 5 バッチ後の試験片の外観写真および表面 SEM 像を示す。いずれの条件でも、粒界に沿って減肉する粒界腐食が観察され、それが進行すると結晶粒が脱落する脱粒が観察された。図 2.1.1-12 にバッチ毎の重量減少より算出したすべてのバッチ間腐食速度の温度依存性を、平成 26 年度に実施した常圧での浸漬腐食試験結果とともに示す。いずれの温度においても沸騰により腐食速度が上昇することがわかった。

③-2 模擬高レベル廃液を用いた減圧下沸騰電気化学試験による分極曲線取得

a. 試験方法

試験材料および試験液は③-1 浸漬腐食試験と同じものを使用した。SUS304ULC 鋼は長さ 30mm、幅 10mm、厚さ 5mm に加工し、導電用の Zr 棒をネジ穴に差し込み作用電極とした。参照電極には Ag/AgCl 電極、対極には白金電極を使用した。図 2.1.1-13 に示すようなセル構成で電気化学測定を行った。溶液はマントルヒーターにより加熱し、内部の圧力を浸漬腐食試験と同様に沸騰まで減圧に維持した。温度が一定になった後、ポテンショスタットを用いて OPC を 2 時間測定後、OPC から -0.5V から 1.2V vs ref. まで 0.33mV/sec で分極曲線を取得した。試験条件は 328、353、373K での常圧および減圧沸騰条件である。

b. 試験結果

図 2.1.1-14～16 に分極曲線を示す。腐食電位は温度によりあまり変化がないが常圧条件より沸騰条件の方がわずかに貴側へ移行する傾向となった。それに伴い、アノード及びカ

ソード分極曲線も貴側へ移行する傾向にあったが、ばらつきが見られた。

③-3 V含有溶液を用いた減圧下沸騰電気化学試験による分極曲線取得

a. 試験方法

試験材料は平成24年度製作した SUS310Nb 鋼で試験液は $3\text{M}\text{HNO}_3 + 0.033\text{M}\text{V}$ 溶液を使用した。SUS310Nb 鋼は長さ 30mm、幅 10mm、厚さ 5mm に加工し、導電用の Zr 棒をネジ穴に差し込み作用電極とした。参照電極には Ag/AgCl 電極、対極には白金電極を使用した。図 2.1.1-13 に示すようなセル構成で電気化学測定を行った。溶液はマントルヒーターにより加熱し、内部の圧力を浸漬腐食試験と同様に沸騰まで減圧に維持した。温度及び圧力が一定になった後、ポテンシオスタットを用いて OPC を 2 時間測定後、OPC より +0.05V から 0.33mV/sec でカソード分極曲線を、-0.05V から 0.33mV/sec でアノード分極曲線をそれぞれ取得した。試験温度は 343、353、363、373K である。

c. 試験結果

図 2.1.1-17 に分極曲線を示す。腐食電位は温度によりあまり変化がないが常圧条件より沸騰条件の方がわずかに貴側へ移行する傾向にあった。それに伴い、アノード及びカソード分極曲線も貴側へ移行する傾向にあり、③-2 と同様な傾向を示した。今後は自然浸漬電位の圧力変化による応答等に着目し、減圧沸騰が腐食反応にどのような影響を与えているかを考察する必要がある。

表 2.1.1-5 模擬高レベル廃液の組成

元素	g/L	mol/L	添加試薬
H ⁺		8	HNO ₃
Ru	11.9	0.118	Ru(NO)(NO ₃) ₃
Ce	15.6	0.111	Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O
Cr	1.3	0.025	Cr(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O
Fe	5	0.0895	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O
V	0.62	0.0122	V ₂ O ₅
NO ₃ ⁻		1.51	Nd(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O

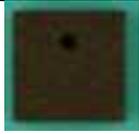
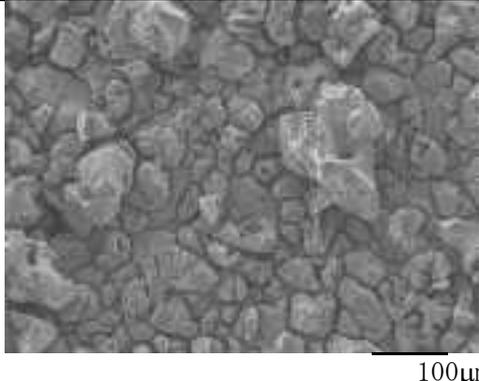
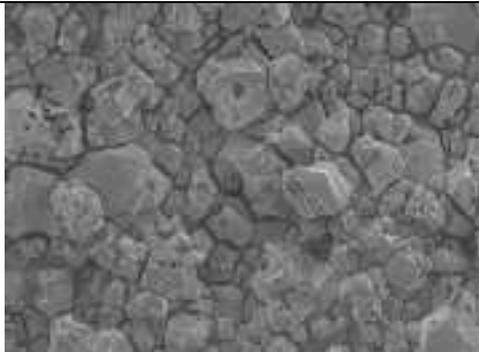
温度	外観	表面 SEM 像
353K		
373K		

図 2.1.1-11 腐食試験 5 バッチ後の試験片の外観写真および表面 SEM 像

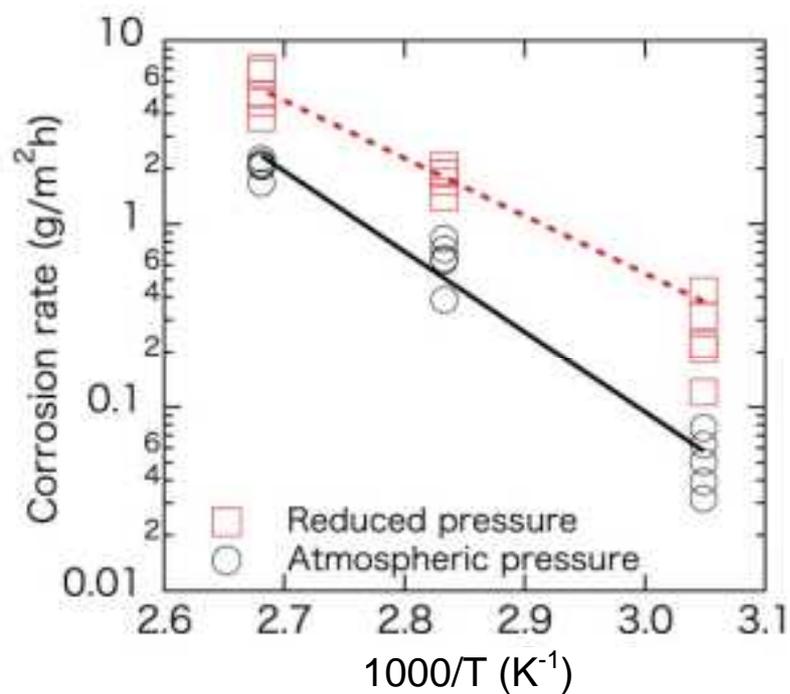


図 2.1.1-12 バッチ毎の重量減少より算出したすべてのバッチ間腐食速度の温度依存性

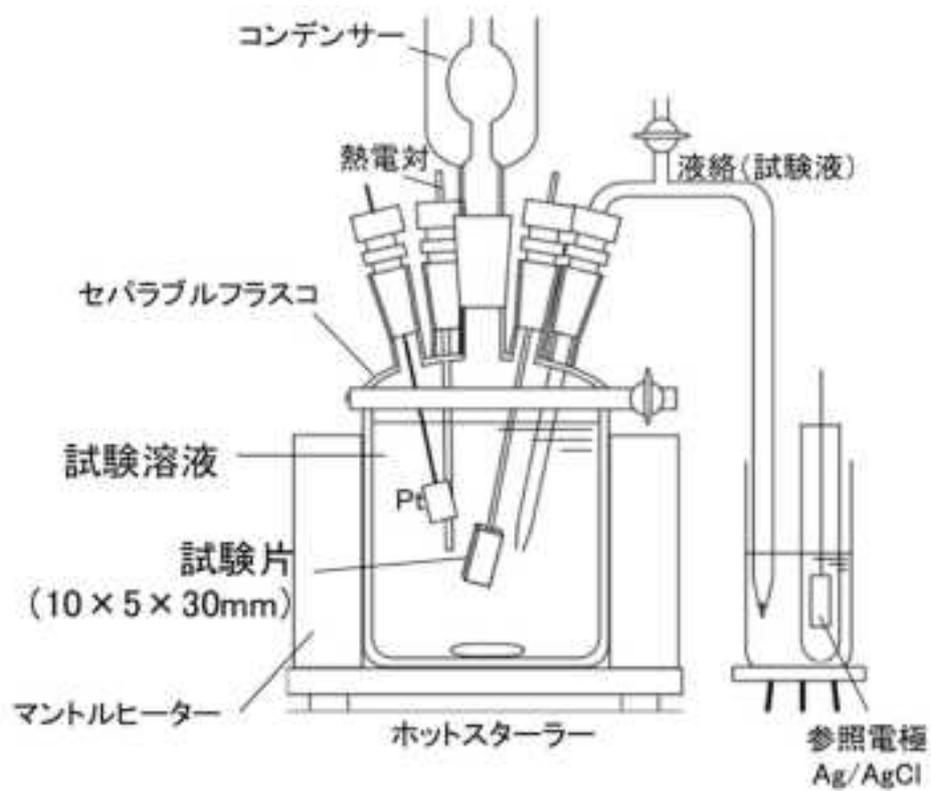
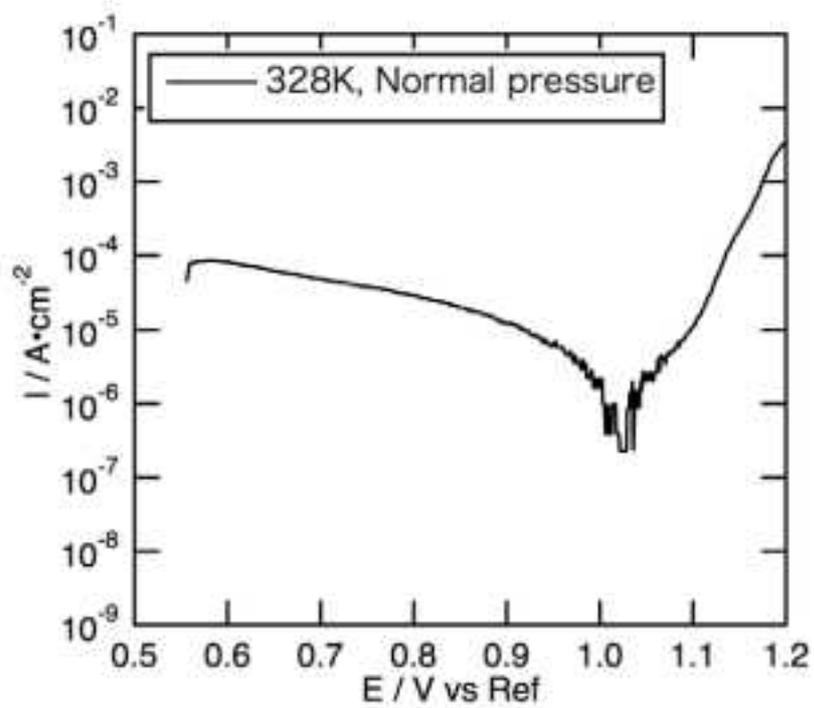
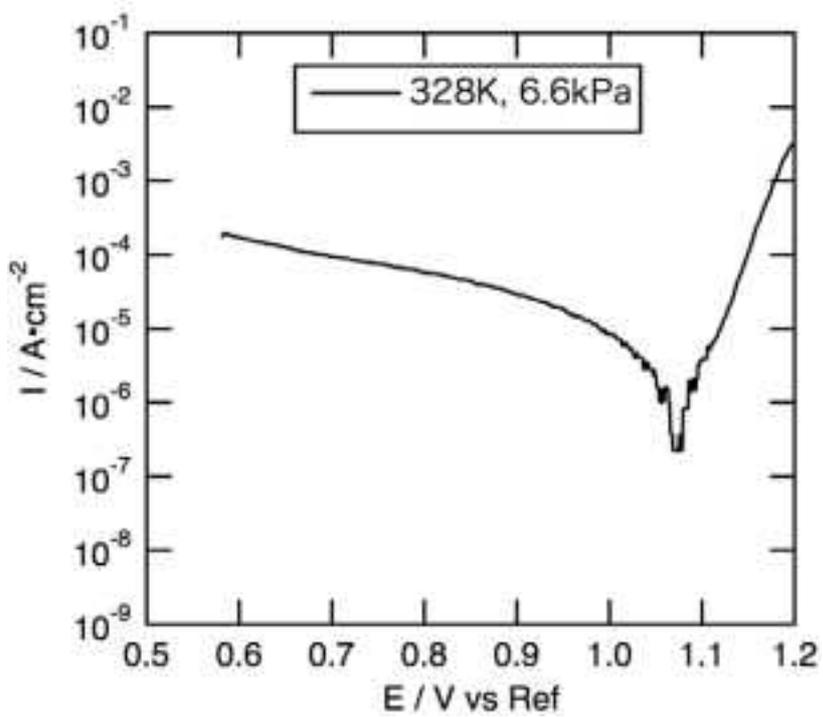


図 2.1.1-13 電気化学試験装置図

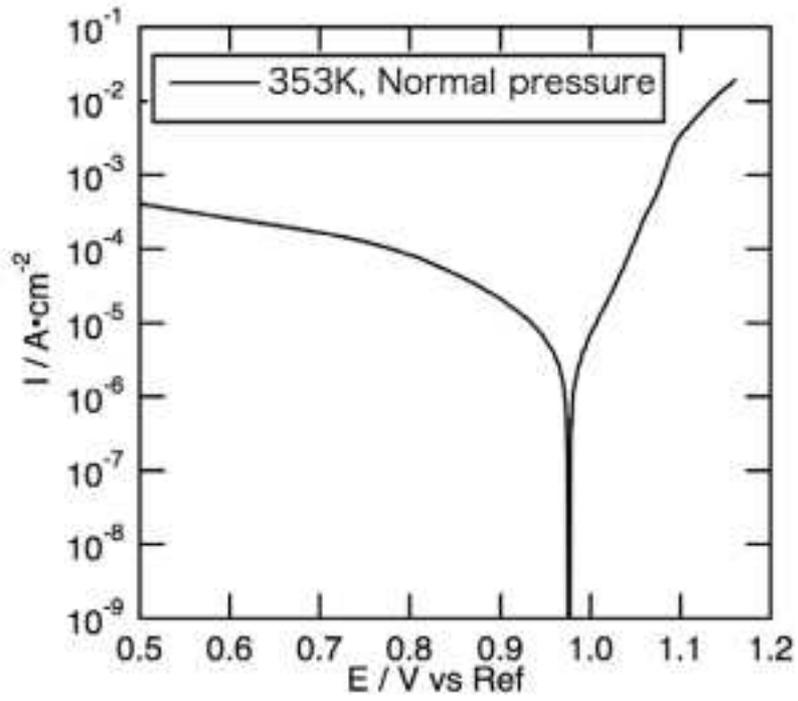


(a) 常圧

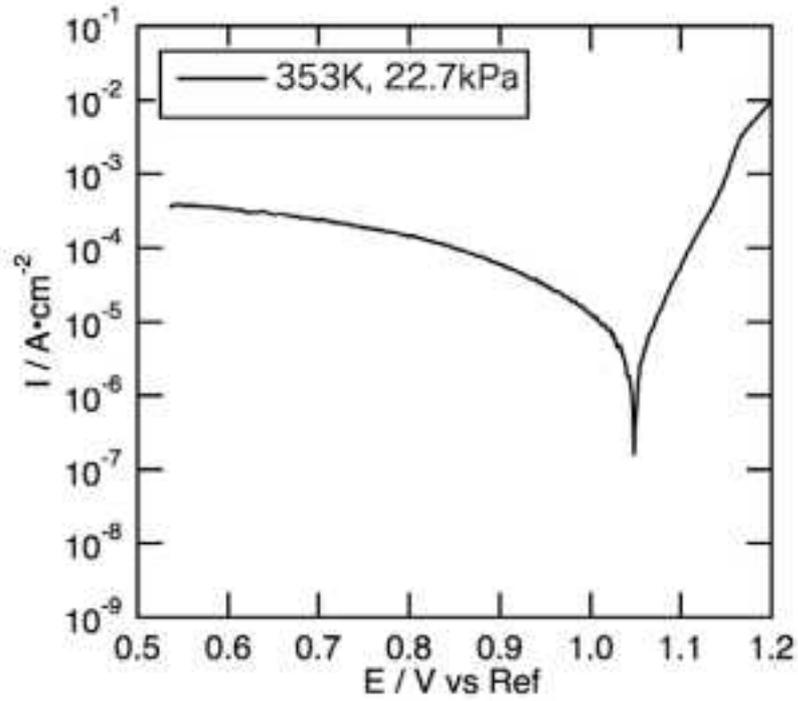


(b) 減圧沸騰

図 2. 1. 1-14 分極曲線 (328K)

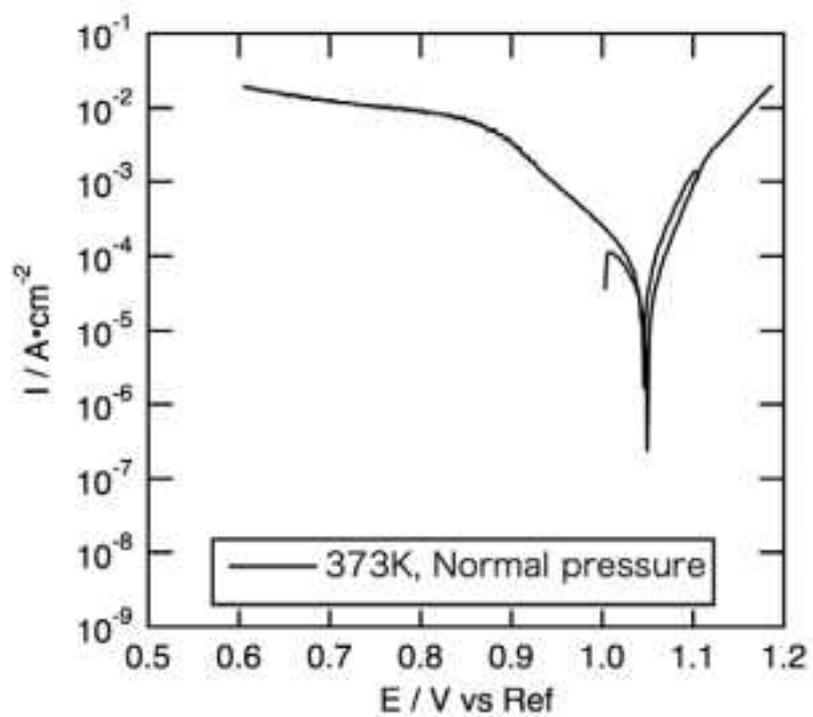


(a) 常压

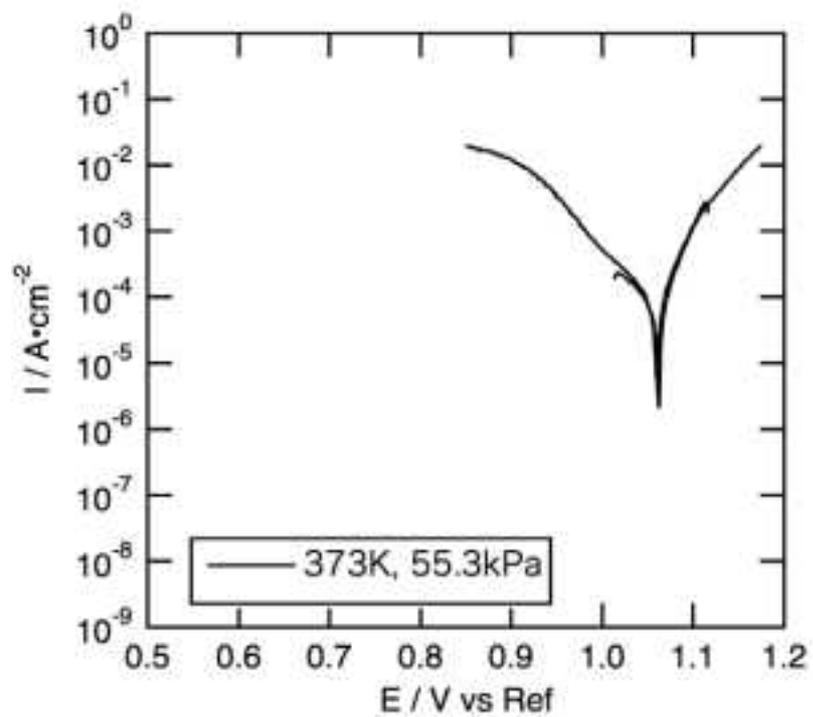


(b) 減压沸騰

图 2. 1. 1-15 分極曲線 (353K)

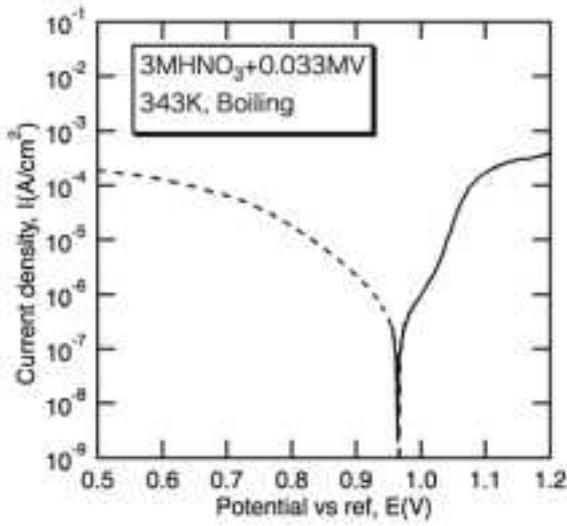


(a) 常压

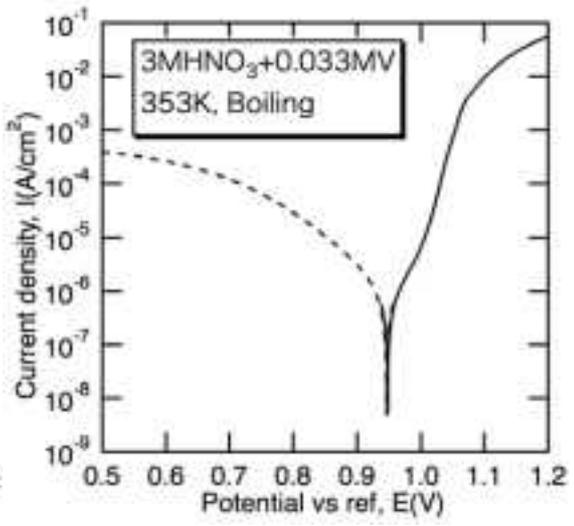


(b) 減压沸騰

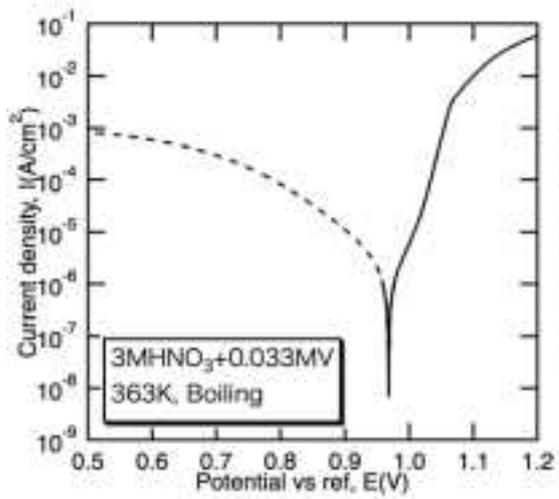
图 2. 1. 1-16 分極曲線 (373K)



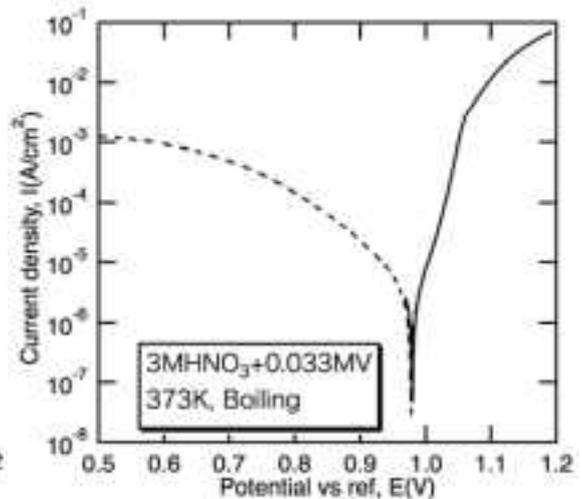
(a) 343K



(b) 353K



(c) 363K



(d) 373K

図 2.1.1-17 分極曲線 (SUS310Nb、3MHNO₃+0.033MV)

2.1.2 硝酸溶液中の亜硝酸濃度の評価試験

再処理硝酸溶液による腐食は、金属イオンの還元反応によりステンレス鋼成分の溶出することで腐食が進展する。この還元された金属イオンは、硝酸溶液中で酸化数が高次の金属イオンへと再酸化する。腐食進展を評価する上で重要な酸化数の高次の金属イオンの濃度は、腐食反応に伴う還元反応速度と再酸化反応速度の均衡により決定されると考えられるので、再酸化反応機構を把握する必要がある。再酸化反応は、硝酸系の酸化還元反応により進行する。ここでは、金属イオン再酸化反応と硝酸の酸化還元反応の関係を整理する事を目的として、硝酸由来の化学種のうち、硝酸の酸化力を決定する重要な因子である亜硝酸および窒素酸化物に着目して、その発生挙動を実験的に調べ、溶液中の硝酸の酸化還元反応によるV酸化反応機構を考察することとした。

① 気相中の窒素酸化物測定方法の検討および測定試験実施

a. V(IV)酸化反応とNO_x生成バランス

V(IV)がV(V)に硝酸酸化されて発生するNO_x量を定量し、V(IV)がV(V)に酸化される量と生成するNO_x量の質量を調べる。

1) 連続バブリング実験装置及び手順

V(IV)がV(V)に酸化される反応で生じるNO_xガスは反応開始から硝酸水溶液に窒素バブリングしながら、経過時間で連続測定する。所定濃度および温度の硝酸水溶液にV(IV)を添加すると同時に窒素200mL/min.により水溶液をバブリングする。発生するNO_xガスは窒素ガスとともに一定量窒素ガス(3-4L/min.)が掃引される希釈器に導入、混合希釈され、NO_x測定計を通過させてNO、NO₂分析を行う。希釈器は343-353Kに保温している。図2.1.2-1に試験装置フロー図、

図2.1.2-2に試験装置写真を示す。NO、NO₂ガスのNO_x測定は所定のNO_x計である燃焼排ガス分析計を使用する。

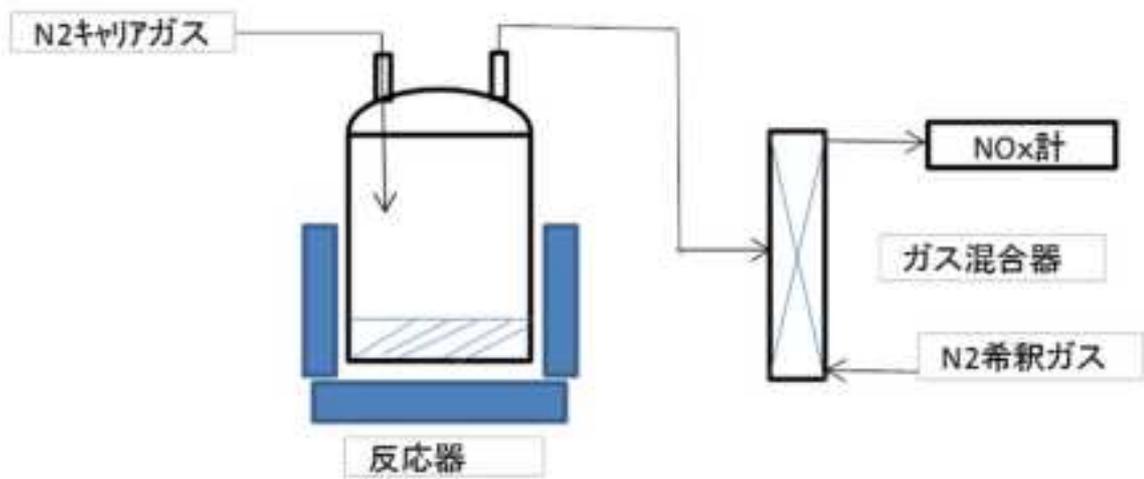


図 2. 1. 2-1 連続バブリング NOx 測定試験概念図



図 2. 1. 2-2 連続バブリング試験装置写真

2) 試験結果

i) V(IV)硝酸酸化反応のNO_x生成結果

343K、硝酸濃度が3M、8MでのV(IV)-硝酸酸化反応における生成V(V)、生成亜硝酸濃度およびNO_xガス生成の経過変化結果を図2.1.2-3、4に示す。3M硝酸では試験開始から30分まではNO_xガス生成量は増加するが、V(V)は生成せず、30-40分で生成が開始されている。これは前年度観測された3M硝酸での誘導期間存在と一致する。今回の試験でその間にもNO_xガス生成が起これ、V(V)生成開始には亜硝酸あるいはNO_xがある量蓄積される必要があることが分かる。

一方、8M硝酸ではV(V)生成が試験開始とともに速やかに進行し、10分で生成亜硝酸およびNO_xガス生成は最大になり、時間で減少する。8M硝酸では343Kでも硝酸によるV(IV)酸化反応が3M硝酸より進行しやすく、V(V)生成に必要な亜硝酸、NO_xが速やかに生成されることを示唆している。

そこで、両試験での生成NO_xガスのNO、NO₂成分結果を図2.1.2-5、6に示す。NO₂量がNO量より優先して生成している。しかし、NOが明らかに生成され、NO₂生成経過挙動と同じ挙動であることが分かる。これはV(IV)硝酸酸化反応がNO₂生成だけでなく、NO、NO₂が同時に起こる反応が存在することを示唆する。さらに、生成V(V)が多くなる8M硝酸ではNO_xガス生成量も3M硝酸より1桁大きくなっている。

ii) 亜硝酸添加のV(IV)硝酸酸化反応のNO_x生成結果

3M硝酸では誘導期間が存在し、一定量の亜硝酸、あるいはNO_xガスの蓄積がV(V)生成に必要である。初期に亜硝酸(NaNO₂)を添加すれば、誘導期間が消滅しV(V)が生成することは前年度に報告している。

そこで、今回はNO_xガスも測定し、その結果は図2.1.2-7に示す。V(V)生成は10分以内に終了し、亜硝酸およびNO_x生成も経過時間で減少しており、非添加亜硝酸の3M硝酸とは明らかに異なり、V(IV)硝酸酸化反応が亜硝酸添加で加速されることが分かる。

この実験でのNO、NO₂生成結果は図2.1.2-8に示す。これまでのNO₂優先と異なり、NOとNO₂生成量がほぼ同じになる。

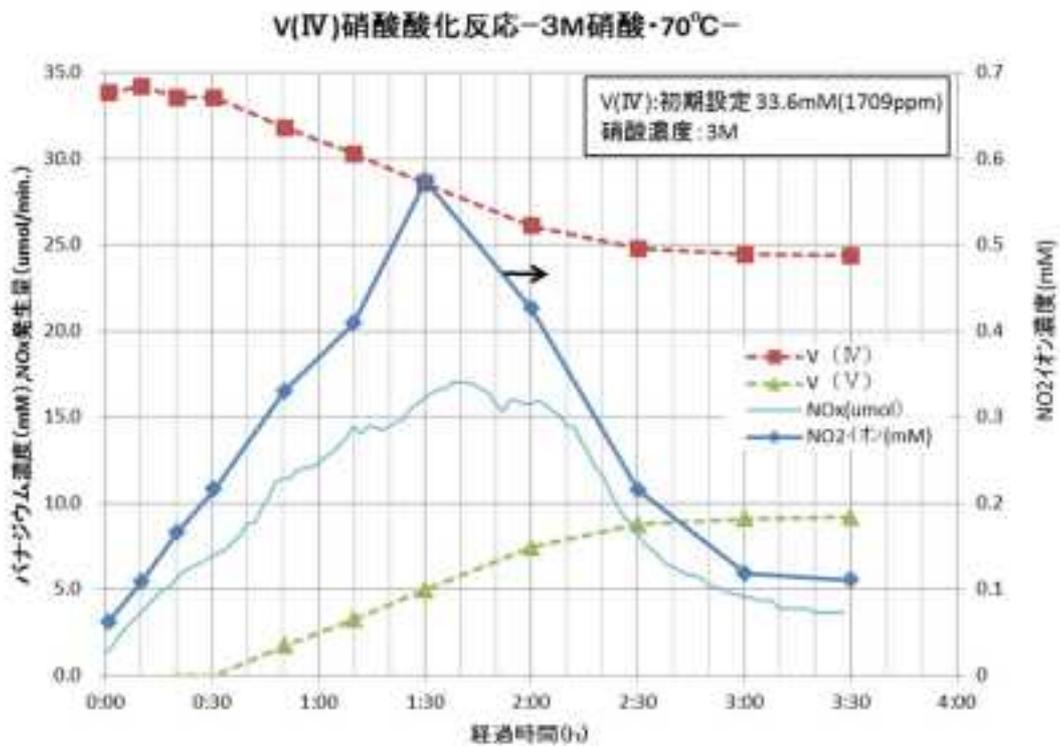


図 2.1.2-3 343K、3M 硝酸-V(IV)酸化反応の V(V)、亜硝酸、NOx 生成経過変化

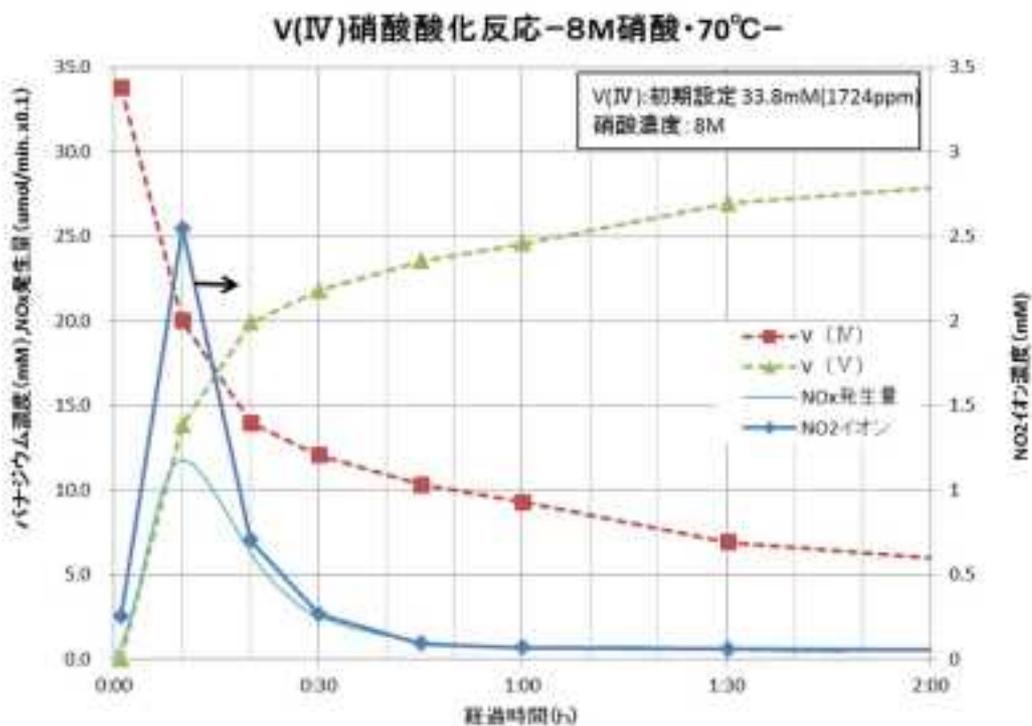


図 2.1.2-4 343K、8M 硝酸-V(IV)酸化反応の V(V)、亜硝酸、NOx 生成経過変化

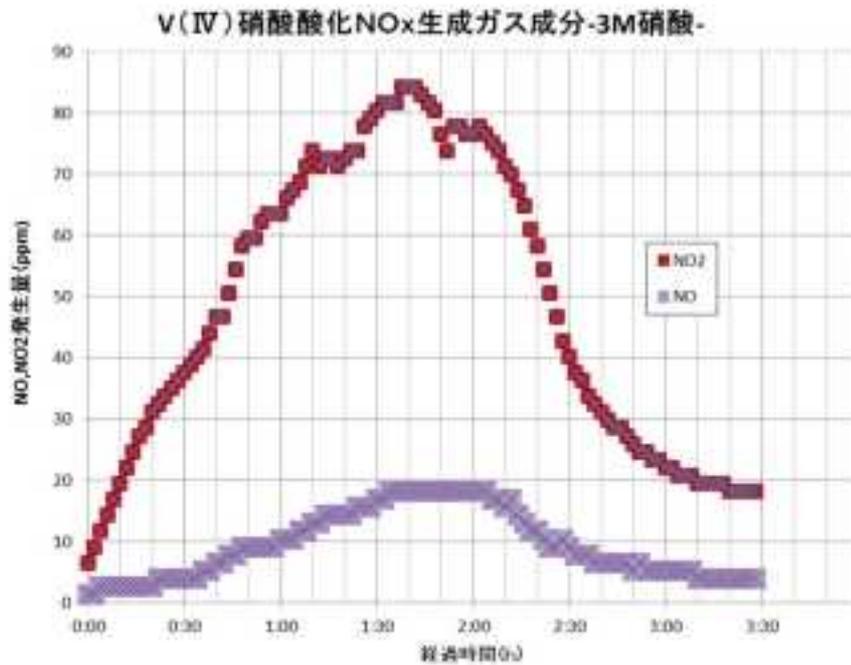


図 2.1.2-5 3M 硝酸、V(IV)酸化反応 NO、NO₂ 測定経過変化

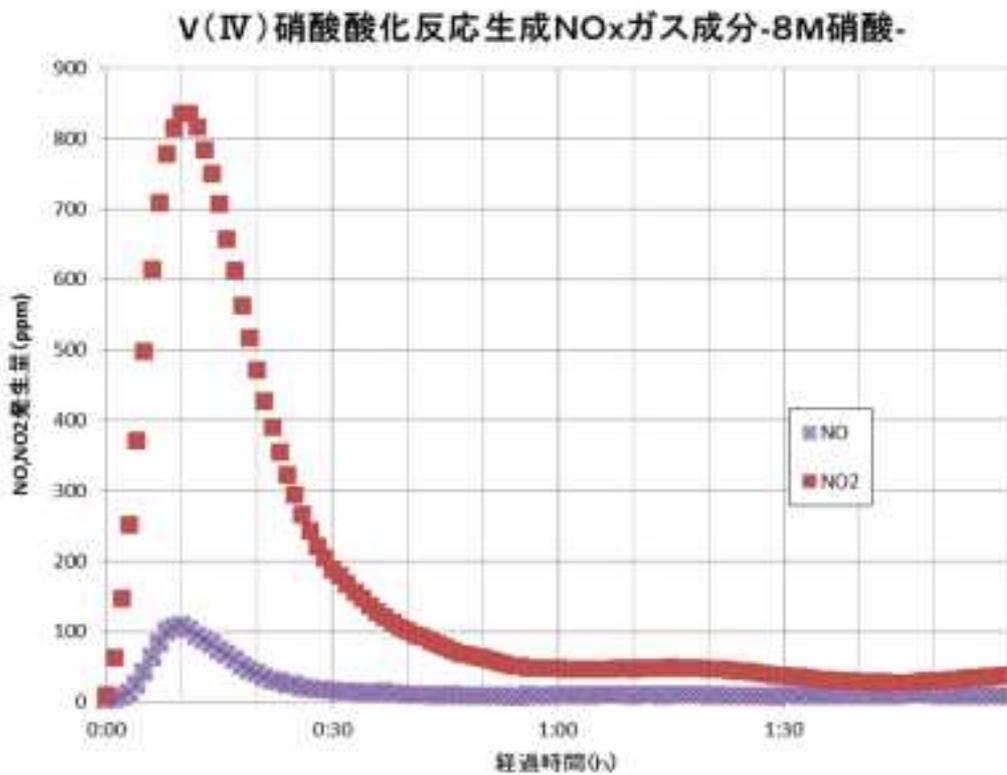


図 2.1.2-6 8M 硝酸、V(IV)酸化反応 NO、NO₂ 測定経過変化

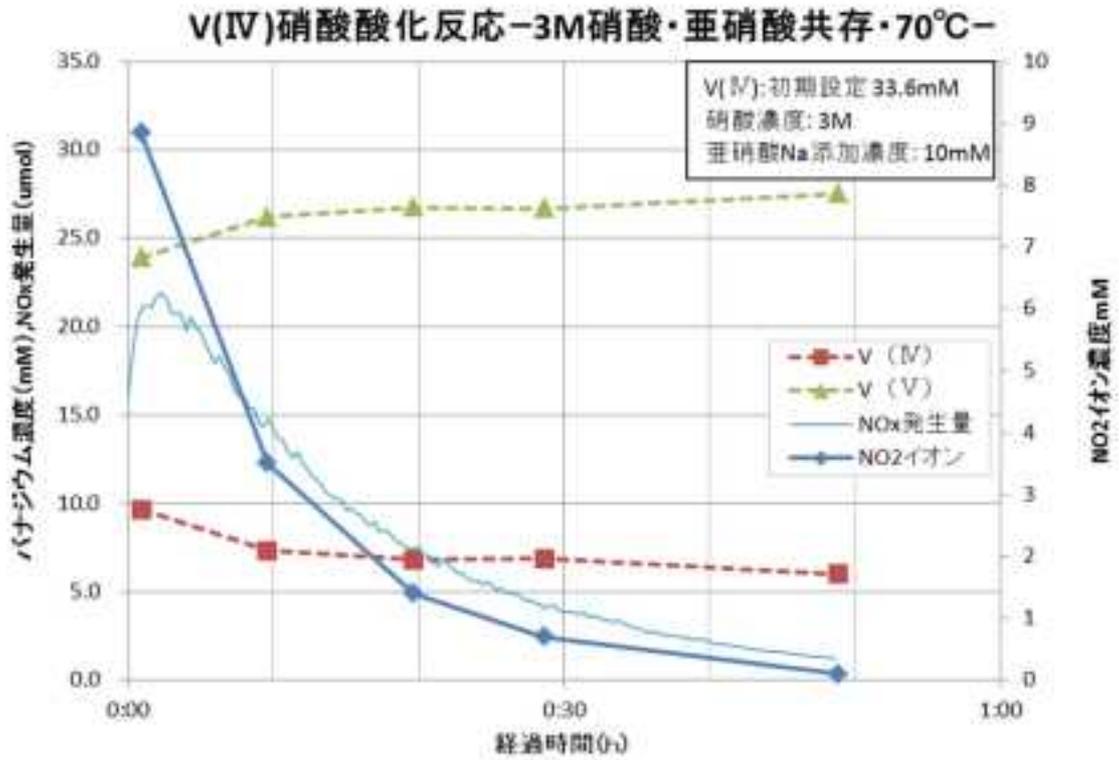


図 2. 1. 2-7 亜硝酸添加、343K、3M 硝酸-V(IV)酸化反応の V(V)、亜硝酸、NOx 生成経過変化

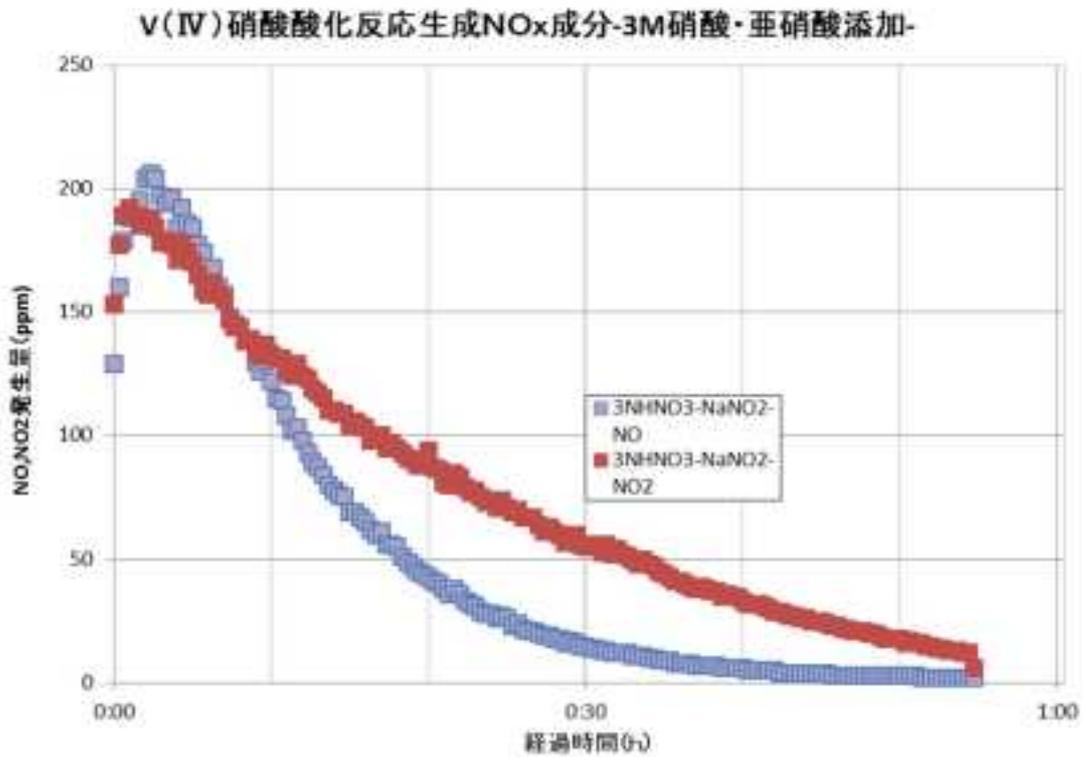


図 2. 1. 2-8 亜硝酸添加、343K、3M 硝酸-V(IV)酸化反応 NO、NO₂ 測定経過変化

② V(IV)-V(V)平衡反応のNO_xガス生成量の測定

気相空間部が大きな閉鎖系容器内でV(IV)-V(V)-硝酸溶液平衡反応を作り出し、平衡になる気相部NO_xガス量を測定してNO_xガス平衡を含むV(IV)-V(V)平衡定数を求める。この平衡定数について前年度実施の気相部なしの密閉系平衡定数と比較する。

1) 気相共存閉鎖系平衡反応実験装置及び手順

気相部と共存するV(IV)-V(V)-硝酸平衡でのNO_xガス測定を行う。約2時間閉鎖系平衡を保持した後、平衡にあるV(IV)、V(V)、亜硝酸を分析する所定のサンプリングを行う。さらに気相部に存在するNO_xガスは閉鎖系に窒素ガス、100mL/minで20分間掃引して、窒素ガス2-5L/minと希釈器で混合希釈し、NO_x計測計を通過させてNO、NO₂量を分析する。試験に使用した関連機材を図2.1.2-9に示す。閉鎖系平衡容器は恒温槽内に設置し、サンプリングテフロン管は液中、掃引用ノズル管は液上面近くに設置する。なお、希釈器は特に保温せず、室温で使用する。



图 2.1.2-9 气相共存閉鎖系 V(IV)-V(V) 化学平衡 NO_x 测定試験装置写真

2) 試験結果

i) V(IV)-V(V)-硝酸気相共存閉鎖系平衡の結果系の NO_x 生成

気相部と平衡になる密閉系での V(IV)-V(V)-硝酸平衡系の NO_x 生成結果を示す。平衡後の V(V) 生成量結果を表 2.1.2-1 に示す。いずれの条件でも平衡 V(V) は 70-90% であり、特に硝酸濃度依存性は見られない。なお、この条件では気相空間容量は硝酸液量の約 10 倍である。

ii) 閉鎖系平衡の NO_x 生成

NO_x ガス結果を図 2.1.2-10~13 に示す。反応容器から掃引された NO_x ガスは約 333~353K で蒸気とともに室温の希釈器に移行する。掃引ガスに対して希釈器ガス量は約 40~50 倍で乾燥 N₂ であるので掃引ガス中の主蒸気は希釈器にトラップされず、NO_x 計測器に移行することを期待したが、NO_x 測定結果は NO₂ に対してパルスの測定結果になっている。これは希釈器内で水蒸気が凝縮し、これに NO₂ が溶解し蓄積する。液滴が大きくなれば大量の希釈 N₂ ガスにより吹き飛ばされ、NO₂ が飛散すると考えればパルスの測定結果になる。但し N₂ 還元雰囲気であるので NO₂ が水に吸収されても亜硝酸-硝酸平衡が保持されるので、結局、最終的には NO₂ 量として測定される。いずれの平衡気相閉鎖系では連続バブリングと異なり、NO 生成量が大きく、特に掃引開始付近で NO/NO₂ 濃度比が 1 以上になっている。

表 2.1.2-1 閉鎖系 V(IV)-V(V)-硝酸化学平衡の結果

実験No.	平衡実験条件		2時間平衡				ガス掃引20分間後	
	温度	硝酸	V(IV) 初期濃度 (mM)	平衡V(IV)	平衡V(V)	亜硝酸 (mM)	掃引後 V(V)	残亜硝酸 (mM)
E-1	80°C	3M	31.6	22%	78%	2.46	80%	0.38
E-2		8M	13.4	9%	91%	0.56	92%	0.01
E-3			33.7	19%	81%	0.93	91%	0.03
E-4			66.3	29%	71%	5.50	88%	0.16

空間:液量=500mL:30mL

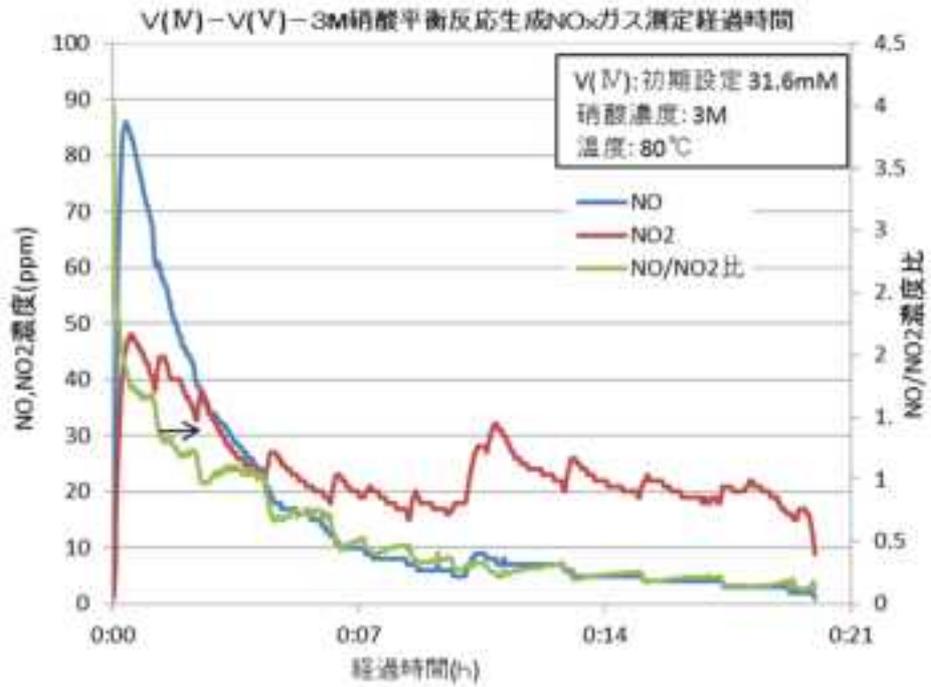


図 2.1.2-10 353K、3M 硝酸、V(IV)-V(V) 化学平衡 NO_x 測定経過変化

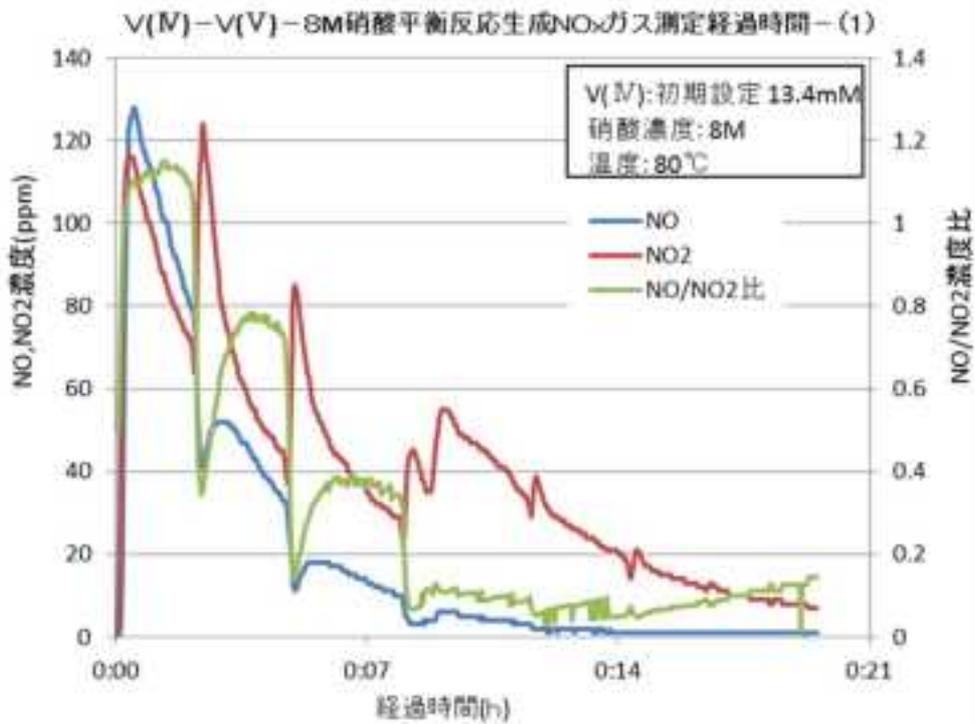


図 2.1.2-11 353K、8M 硝酸、V(IV)-V(V) 化学平衡 NO_x 測定経過変化 (1)

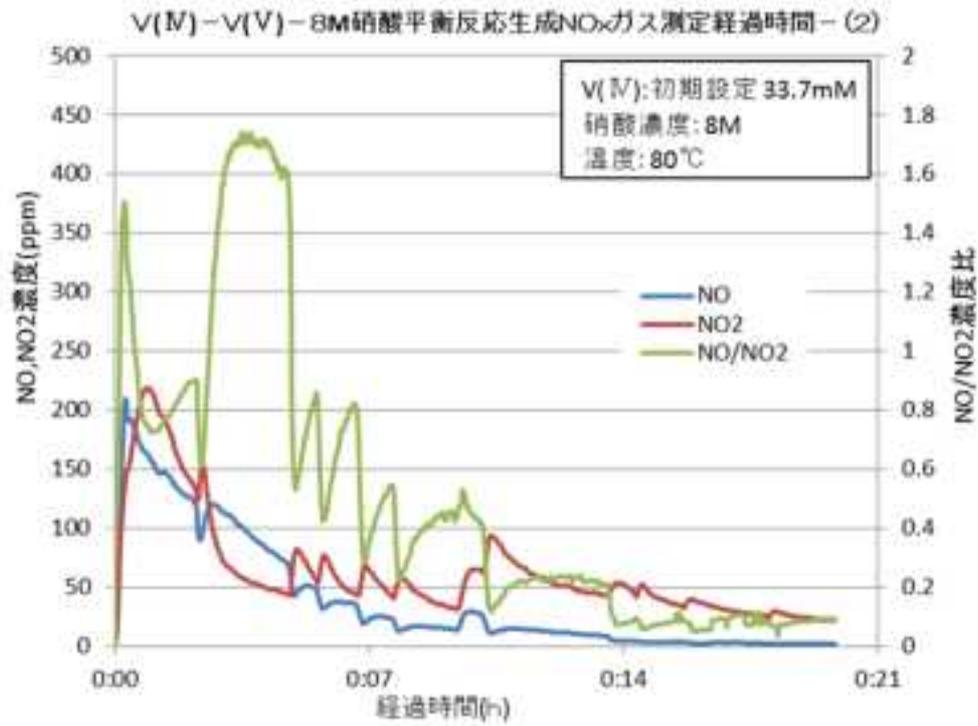


図 2.1.2-12 353K、8M 硝酸、V(IV)-V(V)化学平衡 NO_x 測定経過変化 (2)

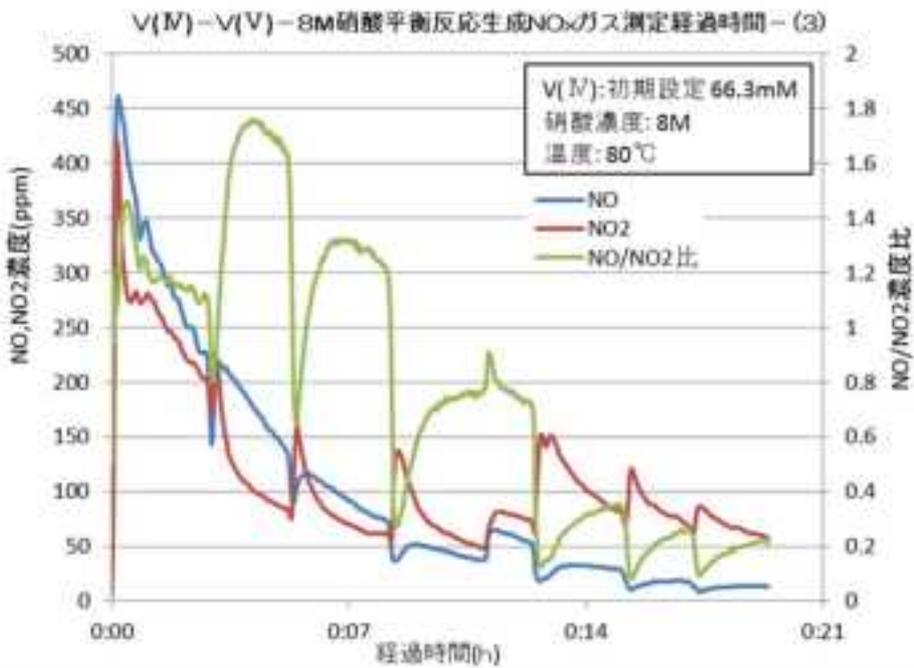


図 2.1.2-13 353K、8M 硝酸、V(IV)-V(V)化学平衡 NO_x 測定経過変化 (3)

③ 検討・考察

1) V(V)生成量と生成 NO_x ガス量の関係

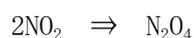
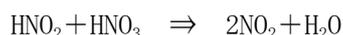
上記の結果をまとめて表 2.1.2-2、2.1.2-3 に示す。ここで、V(V)濃度は掃引後の濃度、気体 1 μmol は 24 μL に相当する。NO_x 掃引に 20 分間要するので液中平衡状態が変化した結果が NO_x 測定に影響し、そこ結果 V(IV)-V(V)平衡も変化することを考慮して、NO_x 関係を検討するためには掃引後 V(V)濃度を採用する。

表中に示した生成 V(V) / 積算 NO_x モル比が特徴的である。連続バブリングではほぼ 1 であるが、亜硝酸添加-連続バブリングでは 2 以上の値である。さらに、NO/NO₂ 濃度比も前者は NO₂ 存在が多い値であるが、後者は NO 存在が多くなり、その比は 1~2 になっている。従って、連続バブリングと気相共存平衡系では V(IV)が硝酸酸化され、V(V)が生成する過程が異なる可能が示唆される。

一方、NO、NO₂ ガスは亜硝酸-硝酸の複雑な化学平衡反応により生成される。そこで生成 NO_x ガスは V(IV)が硝酸酸化反応で V(V)が生成する反応で生じる分と亜硝酸-硝酸平衡反応で生じる部分と分離できると仮定して結果を解析することにする。その場合の一連の基本反応は以下である。

V・NO_x 系では式 2.1.2-1 が開始反応となり、式 2.1.2-2 で亜硝酸が生成する。これが硝酸と反応して NO₂、さらに会合ガス形態の N₂O₄ が生成される。NO₂ は式 2.1.2-2 で V(V)生成を進行し、かつ亜硝酸も生成する式 N₂O₄ は NO₂ と別の酸化反応寄与である式 2.1.2-3 反応が進行し、V(V)生成とともに NO、NO₂ ガスを生成する。

V・NO_x 系



さらに、亜硝酸-硝酸平衡系では以下の NO_x 生成反応が進行する。

亜硝酸・NO_x 系

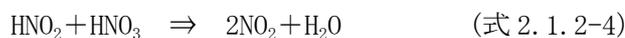


表 2. 1. 2-2 V(IV)-V(V)平衡反応の NO_x ガス生成量まとめ

実験No.	HNO ₃	温度	実験条件	反応液量 ml	実験時間	添加 V(IV) mM	生成V (V) mM	生成V (V) μmol	消費NO _x μl	消費NO _x μmol	生成V(V) 消費NO _x モル比	NO/NO ₂	備考
B-1	3N	70°C	連続12時間	93.2	3-30min	33.8	9.17	855	24341	942	0.91	1/5.2	全試験時間
										903	0.95	1/5.0	50分V(V)生成なし確認
													60分V(V)生成なし確認
B-2	8N	70°C	連続12時間	93.2	2h	33.8	27.86	2597	60058	2752	0.94	1/8.6	全試験時間
										2742	0.95		1分生成V(V)なし確認
B-3	3N	70°C	連続12時間 1. 初期 NaNO ₂ 添加、反応 液10mM	98	49min	33.8	27.53	2698	26357	1182	2.28	1/1.5	NO割合が増加

表 2.1.2-3 閉鎖系化学平衡測定 NOx 結果のまとめ

実験No.	HNO3	温度	実験条件	反応液量 ml	平衡時間	添加 V(TV)/mM	生成V (V)/mM	生成V (V) μ mol	積算NOx μ l	NOx μ mol	平衡/残 亜硝酸 mM	生成(V) /揮発NOx モル比	NO/NO2	備考
E-1	3N	80°C	容器内 N2置換、 平衡後方 入測定 20min.	31.4	3h	31.6	25.3	794	2782	116	2.5/0.4	6.85	1/1.3	NO割合が増加
E-2	8N	80°C	容器内 N2置換、 平衡後方 入測定 20min.	30.6	2h	13.4	12.2	373	4478	187	0.6/0.01	2.00	1/1.8	他条件よりNO2 が増加
E-3	8N	80°C	容器内 N2置換、 平衡後方 入測定 20min.	29.5	2h	33.7	30.5	900	8735	364	0.9/0.03	2.47	1/1.4	NO割合が増加
E-4	8N	80°C	容器内 N2置換、 平衡後方 入測定 20min.	30.6	2h	66.3	58.1	1778	15460	644	5.5/0.2	2.76	1/1.0	NOとNO2割合 が同じ

2) 化学反応寄与の解析

表 2.1.2-2、3 の NO/NO₂ 比の結果では平衡閉鎖系では NO 量が多くなっているが、NO/NO₂ 比は 1 以下にはならない。このことから V(IV) 硝酸酸化反応系で亜硝酸・NO_x 系の内、式 2.1.2-6 反応寄与は無視できる。さらに、式 2.1.2-5 は式 2.1.2-3 と同じように NO 生成するが、V(V) 生成に関係するのは式 2.1.2-3 反応であるので式 2.1.2-5 反応寄与も無視する。従って、式 2.1.2-4 反応、つまり NO₂ 生成に寄与する反応を考慮する。

この仮定から以下の関係が求まる。

$$\text{積算 NO}_x \text{ ガスモル数} = C = (\text{V} \cdot \text{NO}_x \text{ 系反応}) + (\text{亜硝酸} \cdot \text{NO}_x \text{ 系反応})$$

$$\text{NO}_2/\text{NO} \text{ 比 (測定 NO/NO}_2 \text{ の逆数)} = A = \left((\text{V} \cdot \text{NO}_x \text{ 系反応}) + (\text{亜硝酸} \cdot \text{NO}_x \text{ 系反応}) \right) / (\text{V} \cdot \text{NO}_x \text{ 系反応})$$

従って、

$$\text{V} \cdot \text{NO}_x \text{ 系反応} = C/A$$

$$\text{亜硝酸} \cdot \text{NO}_x \text{ 系反応} = ((A-1)/A) \times C$$

この関係から求まる V・NO_x 系反応モル数と生成 V(V) モル量の比を再計算し、B とする。式 2.1.2-2、式 2.1.2-3 での V、NO_x モル数関係から以下の関係式が成立する。

$$V(V) = (\text{式 2.1.2-2 反応 V(V)} + 2 \times \text{式 2.1.2-3 反応 V(V)})$$

$$B = V(V) \text{ モル数} / \text{V} \cdot \text{NO}_x \text{ 系反応}$$

$$= ((\text{式 2.1.2-2 反応 V(V)} + 2 \times \text{式 2.1.2-3 反応 V(V)}) / \text{V} \cdot \text{NO}_x \text{ 系反応})$$

さらに、V(V) 生成で NO_x ガスが生成するのは式 2.1.2-3 反応のみ寄与する。つまり、

$$\text{式 2.1.2-3 反応 V(V)} / \text{V} \cdot \text{NO}_x \text{ 系反応} = 1$$

従って、

$$\text{式 2.1.2-2 反応 V(V)} = (B-2) \times \text{V} \cdot \text{NO}_x \text{ 系反応}$$

これらの解析結果を表 2.1.2-4 にまとめて示す。

連続バブリング B-1、-2 では V・NO_x 系反応/亜硝酸・NO_x 系反応の比が 0.1~0.3 と小さいので亜硝酸が硝酸と反応する式 2.1.2-4 が主体になっている。亜硝酸添加連続バブリング B-3 と平衡閉鎖系 E-1~4 ではその比が 1 以上であり、V・NO_x 系反応の式 2.1.2-2、式 2.1.2-3 が優先し、V 濃度が 66mmol/L の E-4 では式 2.1.2-4 は寄与していない。

バブリングでは非平衡のため NO₂ が揮散することから式 2.1.2-4 が優先するが、平衡系では液相-気相平衡で気相中 NO、NO₂ が平衡になるため NO₂、N₂O₄ による V(V) 生成が大きく寄与することになる。

V(V) 生成の式 2.1.2-2、式 2.1.2-3 の寄与割合はバブリング条件では式 2.1.2-2 が式 2.1.2-3 の 2~6 倍であり、V(IV) が NO₂ で酸化される反応が優勢であり、N₂O₄ により NO、NO₂ 生成する式 2.1.2-3 の寄与は少ない。

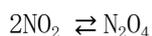
一方、3M 硝酸平衡閉鎖系の E-1 を除く E-2~E-4 では式 2.1.2-2 は式 2.1.2-3 の 0.8~1.6 倍であり、バブリング B-1、B-2 と異なり、式 2.1.2-3 の寄与が大きくなっている。つまり

V(IV)がN₂O₄で酸化されV(V)を生成し、同時にNO、NO₂がそれぞれ生成される反応の寄与が大きくなっている。このことが平衡閉鎖系における特徴となる。亜硝酸添加のバブリングでも同じように式2.1.2-3寄与が大きいので初期の亜硝酸存在がV(IV)硝酸酸化反応に寄与することとなる。

E-1では式2.1.2-2が式2.1.2-3の6倍であり、他の平衡閉鎖系と異なる結果になっている。V(V)/V・NO_x系反応の比が他の平衡閉鎖系結果より2倍以上大きく、連続バブリングB-2とほぼ同じ値である。このため、E-1の式2.1.2-2の寄与がB-2同様に大きくなっている。3M硝酸では硝酸によるV(IV)酸化反応が8M硝酸より反応が遅いので生成される亜硝酸は少ない。しかし、一定量に到達すれば、硝酸と反応して2NO₂が生成され、式2.1.2-2でV(V)が加速的に生成されると想定すれば、E-1のように閉鎖系であれば亜硝酸生成量が少なくてもV(V)が多く生成される結果になる。さらに、このことはV(IV)硝酸酸化反応にはある一定量の亜硝酸量が必要なことを示唆するが、更なる検討は今後の課題の一つである。

ここではN₂O₄とV(IV)反応によりNO、NO₂が生成する式2.1.2-3反応を想定しているので、N₂O₄存在量と式2.1.2-3反応寄与について検討した。

NO₂とN₂O₄の間には下記の平衡関係が成り立っている*。



$$K = P_{\text{N}_2\text{O}_4} / (P_{\text{NO}_2})^2 \quad : P = [\text{kPa}]$$

$$\log K = 2993 / T - 11.232 \quad : K = [1/\text{kPa}], T \text{ は絶対温度}$$

平衡閉鎖系E-1~4の実験条件は、温度353Kで行われているので、 $K = 1.75 \times 10^{-3} [1/\text{kPa}]$ となる。

掃引NO_x中にはNOが相当量含まれていることを考慮して共存N₂O₄分圧を推定した結果を表2.1.2-5に示す。

N₂O₄は、NO₂の0.07~0.33%共存していることが分かる。NO₂およびN₂O₄の353KにおけるHenry定数は、それぞれ、 3.2×10^{-5} 、 $2.2 \times 10^{-3} \text{ mol/m}^3/\text{Pa}$ であり、N₂O₄は約70倍溶けやすいので、液中でのN₂O₄の寄与は大きいと推定される。

図2.1.2-14は、気相中N₂O₄分圧とN₂O₄が寄与する式2.1.2-3反応で生成したV(V)のモル数との相関を示す。良い相関があることが分かる。

今回の解析結果からN₂O₄が関係するV(IV)のV(V)酸化反応を想定することは妥当性があると考えられる。

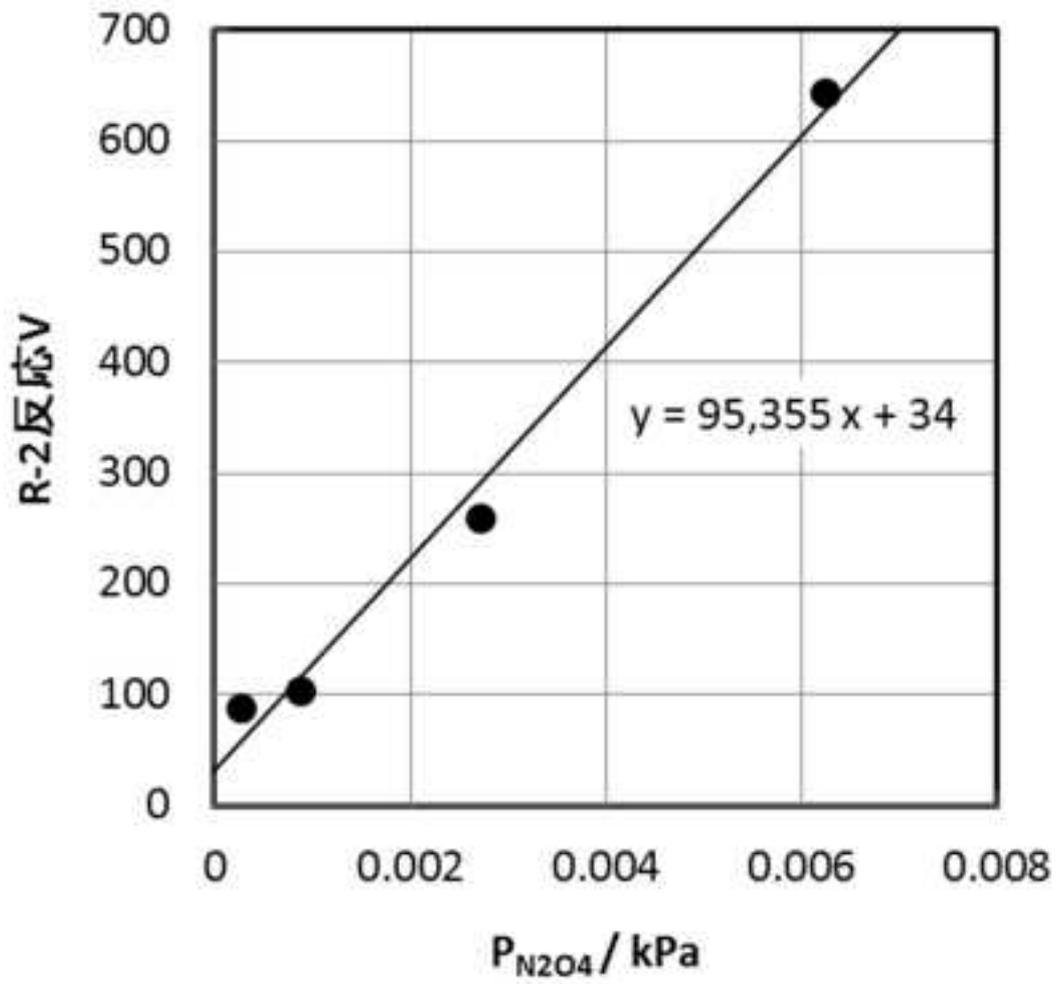


図 2. 1. 2-14 共存 N_2O_4 と式 2. 1. 2-3 反応寄与の関係

表 2.1.2-4 化学反応寄与解析結果のまとめ

実験No.	HNO3	V(V) μmol	NO _x =C μmol	NO ₂ /NO =A	V・NO _x 系反応	亜硝酸・NO _x 系反応	V・NO _x 系/亜 硝酸・NO _x 系	V(V)/NO _x モル比	V(V)/V・ NO _x 系反 応	R-1反応V	R-2反応V	R-1/R-2
B-1	3M	855	942	5	188	754	0.3	0.89	4.5	478	188	2.5
B-2	3M	2597	2752	8.6	320	2432	0.1	0.94	8.1	1956	320	6.1
B-3	3M	2698	1182	1.5	788	394	2.0	2.25	3.4	1123	788	1.4
E-1	3M	794	115	1.3	89	27	3.3	6.85	8.9	616	89	6.9
E-2		373	187	1.8	104	83	1.3	2.0	3.6	165	104	1.6
E-3	3M	900	364	1.4	260	104	2.5	2.5	3.5	380	260	1.5
E-4		1778	644	1.0	644	0	NO _x ・V系のみ	2.8	2.8	480	644	0.8

表 2.1.2-5 共存 N_2O_4 分压計算結果

Run	NOx μmol	NO ₂ /NO -	NO ₂ μmol	PNO ₂ kPa	PN ₂ O ₄ kPa	R-2反応V μmol
E-1	116	1.3	66	0.385	2.59E-04	89
E-2	187	1.8	120	0.705	8.71E-04	104
E-3	364	1.4	212	1.246	2.72E-03	260
E-4	644	1.0	322	1.889	6.25E-03	644

3) V(IV)-V(V)平衡関係

前年度では気相空間がほとんど無視でき、液相で満たされた閉鎖系で平衡反応試験している。その場合の亜硝酸濃度は液相を素早くサンプリングし、アルカリクエンチングして化学分析した。密閉系であり、亜硝酸-硝酸反応で生成するNO₂ガスは硝酸水溶液に加圧溶解しており、サンプリングでは溶解NO₂を考慮した亜硝酸を分析することになる。

前年度と今回の見掛平衡定数を表5に示す。ここではNO_x測定のための掃引前に閉鎖系でサンプリングした平衡状態にあるV(IV)、V(V)、溶液中亜硝酸の分析値(表2.1.2-1参照)であり、V(IV)-V(V)化学平衡に関係するのは液相の亜硝酸とし、硝酸濃度は変化しないとしてK_{app}を定義する。

$$K_{app} = ([V(V)]/[V(IV)]) \times [HNO_2]^{1/2}$$

表2.1.2-6に示すように閉鎖系のK_{app}は硝酸濃度、V(IV)初期濃度に関係なく、5.7になる。密閉系の硝酸濃度依存性がないことと一致する。従って、K_{app}は硝酸濃度に依存しない一定値になる。

平衡V(V)は前年度密閉系では本閉鎖系より小さい濃度であり、亜硝酸濃度は逆に大きな値である。両系のK_{app}は一致していない。上記したように分析した密閉系亜硝酸濃度を再考する必要がある。K_{app}は閉鎖系の値、5.7が正しいと仮定して密閉系の溶液中亜硝酸濃度、つまり有効亜硝酸を算出する。

その結果、有効亜硝酸濃度は15.7、17mMとなり、これはそれぞれの分析亜硝酸濃度の2倍に相当する。つまり、密閉系の亜硝酸分析値の2倍がV(IV)-V(V)化学平衡の有効亜硝酸濃度に相当することを意味する。これは、亜硝酸イオン分析値とNO₂分析値では2倍のモル数の違いがあることを考慮すれば、測定した亜硝酸は液中亜硝酸ではなく溶解したNO₂量を測定したことになる。密閉系の有効亜硝酸は溶解したNO₂、あるいはN₂O₄であり、これがV(IV)-V(V)化学平衡に関係することになる。

加圧により式2.1.2-4反応で生成するNO₂が抑制されれば、式2.1.2-2反応のV(V)生成が抑制され、2NO₂⇒N₂O₄も抑制されれば、式2.1.2-3反応のV(V)生成が抑制され、全体としてV(V)生成量が抑制される。これにより密閉系ではV(V)生成割合が閉鎖系に比べ小さいと考えられる。

従って、気相共存閉鎖系のように気相空間が大きい場合では、気相にNO₂、NOが飛散するので結局V(V)生成が多くなる平衡にずれることになる。凝縮循環型の腐食試験環境は擬似的な気相共存閉鎖系であるとすれば、腐食試験期間でV元素は90%以上V(V)の状態で硝酸溶液中に存在すると想定される。

表 2.1.2-6 閉鎖系化学平衡の Kapp (見掛平衡定数)

実験No.	平衡V(IV)	平衡V(V)	亜硝酸 (mM)	Kapp(mM ^{1/2})	
E-1	22%	78%	2.46	5.6	
E-2	9%	91%	0.56	7.6	
E-3	19%	81%	0.93	4.1	
E-4	29%	71%	5.50	5.7	平均Kapp
H26密閉3M	41%	59%	7.5	3.9	5.7
H26密閉8M	42%	58%	8.0	3.9	

2.1.3 溶液組成等の影響のシミュレーションによる検討

ここでは、シミュレーションにより腐食進展に影響を及ぼす因子を調査することを目的とし、①硝酸溶液中の化学種濃度の評価、②溶液沸騰が腐食に及ぼす影響評価を行った。

① 硝酸溶液中の化学種濃度の評価

腐食反応速度の解析には、溶液内に含まれるイオン濃度を正確に評価することが必要である。H26 年度に行った硝酸溶液中の亜硝酸 (HNO_2) 濃度の評価試験のデータを参考に、V を含む硝酸溶液内のイオン濃度解析を行った。

a. 計算方法

溶液内のイオン濃度を計算するためには、まず考慮する化学種を定義する必要がある。本研究では、加藤らによって構築された沸騰硝酸熱力学モデル^(参2.1.3-1)で用いられている化学種に加え、V4 価(V(IV))とV5 価(V(V))の化学形態である VO^{2+} と VO_2^+ を考慮した。また、試験は開放系でありガス成分が外部へ移行すると考えられるため、外部へ移行した NO_x ガス (ExNO_x) を考慮した。表 2.1.3-1 に本研究で考慮した化学種の一覧を示す。

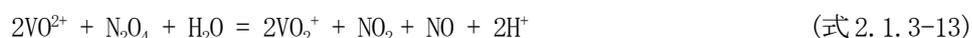
次に、考慮した化学種から構成される化学反応式を定義した。硝酸溶液で考慮すべき化学反応は気液平衡、イオンへの解離、溶液中反応である。気液平衡については全ての化学種について考慮した。



イオンへの解離については水と硝酸について考慮した。



溶液中反応については H26 年度の評価試験を参考に、亜硝酸の不均化反応、硝酸と亜硝酸の反応、 VO^{2+} と HNO_3 、 NO_3^- 、 NO_2 、 N_2O_4 の反応を考慮した。



ここで式 2.1.3-13 の反応式について、以下の経路で反応すると仮定する。



式 2.1.3-14-2 では N_2O_4 の分解反応により NO_2 が発生する。 N_2O_4 は NO_2 の二量体なので、この反応は速いと考えられる。式 2.1.3-14-3 では式 2.1.3-12 の反応により HNO_2 が発生する。そして式 2.1.3-14-4 では以下のような VO^{2+} と HNO_2 との反応が起こっている。



本研究では、複雑な式 2.1.3-13 の化学式を分解し、代わりに式 2.1.3-15 で表される VO^{2+} と HNO_2 との反応を考慮した。

また、上記に加え本研究では NO_x ガスの外部移行を考慮した。



次に各化学式の反応速度定数を設定した。評価試験結果から上記の全ての化学式の反応速度定数を求めることは非常に難しいため、各化学種の気液平衡 (式 2.1.3-1~5) および水と硝酸のイオンへの解離 (式 2.1.3-6, 式 2.1.3-7) は瞬時に平衡に達すると仮定した。それ以外の化学反応は遅いと仮定して、 HNO_3 濃度 3M、V(IV) 濃度 0.033M、温度 353K の溶液中の V(IV) 濃度および亜硝酸濃度の評価試験結果から Levenberg-Marquardt アルゴリズム (参 2.1.3-2) を使用し反応速度定数の最適化を行った。表 2.1.3-2 に反応速度定数の一覧を示す。図 2.1.3-1、図 2.1.3-2 に V(IV) と亜硝酸イオン濃度の経時変化を示す。実測データとシミュレーションデータが良い一致を示しており、反応速度定数が適切に最適化されていることを示している。

化学種濃度の経時変化は下記の常微分方程式で表される。

$$\frac{dc_i}{dt} = v_i r \quad (\text{式 2.1.3-18})$$

ここで、 c_i は化学種 i の濃度、 v_i は対象の化学式における化学種 i の係数を表す。 r は化学式の正方向の反応速度で下記のようになる。

$$r = k_f \prod_{i(LHS)} c_i^{v_i} - k_r \prod_{i(RHS)} c_i^{v_i} \quad (\text{式 2.1.3-19})$$

ここで (RHS)、(LHS) はそれぞれ化学式の右辺、左辺を表し、右辺および左辺について直積を取ることを表す。 k_f 、 k_r はそれぞれ正反応、逆反応の反応速度定数を表す。逆反応の反応速度定数は下記のようになる。

$$k_r = \frac{k_f}{K_{eq}} \quad (\text{式 2.1.3-20})$$

ここで K_{eq} は化学式の平衡定数を表す。これらの式を用いて計算時間ステップ幅 1 s の条件で 12,600 s (3.5 hour) のシミュレーションを行った。

反応速度定数の最適化に用いた化学種の熱力学データは Outotec 製 HSC Chemistry8.0 に付属する熱化学データベースを用いた。化学種濃度の経時変化シミュレーションは COMSOL 製 COMSOL Multiphysics 5.1 を用いた。

b. 計算結果

図 2.1.3-3~5 に H^+ 濃度、 NO_3^- 濃度および HNO_3 濃度の経時変化を示す。図 2.1.3-3 より、 VO^{2+} 濃度の減少と対称的に H^+ 濃度が増加していることがわかる。これは式 2.1.3-10、式 2.1.3-12 および式 2.1.3-15 の正反応によるためであると考えられる。対して図 2.1.3-4 より、 VO^{2+} 濃度と同期するように NO_3^- 濃度が減少していることがわかる。これは NO_3^- に関する化学反応が式 2.1.3-11 のみであるためであると考えられる。図 2.1.3-5 より、 HNO_3 濃度は反応初期に増加しその後減少に転じることがわかる。これは NO_3^- の減少に対して H^+ の増加が相対的に大きく、そのため HNO_3 の解離平衡 (式 2.1.3-7) が逆反応側に移動するためと考えられる。

図 2.1.3-6~8 に NO_2 濃度、 HNO_2 濃度および NO 濃度の経時変化を示す。各化学種濃度において、多少の差異はあるが反応初期に大きく増加し、その後減少に転じる傾向があることがわかる。しかしこれらの化学種濃度だけでは、どの反応がそれぞれの濃度変化に寄与しているかを予測することは難しい。

図 2.1.3-9 に溶液中反応に関する化学式 (式 2.1.3-8~12、式 2.1.3-15) の反応速度の経時変化を示す。反応速度の大きい化学式は HNO_3 と HNO_2 の反応 (式 2.1.3-9)、 VO^{2+} と NO_2 の反応 (式 2.1.3-12) および VO^{2+} と HNO_2 の反応 (式 2.1.3-15) であることがわかる。これより、 HNO_2 濃度、 NO_2 濃度および NO 濃度は、これらの反応がバランスすることで決定され、 VO^{2+} の濃度が減少するとともに反応が鈍くなり全ての濃度が減少すると考えられる。

表 2.1.3-1 考慮した化学種

液相	気相	外部移行
H ⁺ , OH ⁻ , NO ₃ ⁻ , H ₂ O, HNO ₃ , HNO ₂ , NO ₂ , NO, VO ²⁺ , VO ₂ ⁺	H ₂ O, HNO ₃ , HNO ₂ , NO ₂ , NO	NO ₂ , NO

表 2.1.3-2 温度 343K における反応速度定数一覧

化学式	正方向の反応速度定数 k_f	平衡定数 K_{eq}
H ₂ O (液) = H ₂ O (気)	瞬時に平衡	0.4694
HNO ₃ (液) = HNO ₃ (気)	瞬時に平衡	2.256×10^{-4}
HNO ₂ (液) = HNO ₂ (気)	瞬時に平衡	1.466
NO ₂ (液) = NO ₂ (気)	瞬時に平衡	26.67
NO (液) = NO (気)	瞬時に平衡	799.8
H ₂ O = H ⁺ + OH ⁻	瞬時に平衡	2.491×10^{-13}
HNO ₃ = H ⁺ + NO ₃ ⁻	瞬時に平衡	5.498
2HNO ₂ = NO ₂ + NO + H ₂ O	1.0×10^{-3}	70.7
HNO ₃ + HNO ₂ = 2NO ₂ + H ₂ O	5.370×10^{-3}	0.1279
VO ²⁺ + HNO ₃ = VO ₂ ⁺ + NO ₂ + H ⁺	1.015×10^{-6}	9.932×10^{-2}
VO ²⁺ + NO ₃ ⁻ = VO ₂ ⁺ + NO ₂	1.029×10^{-6}	1.807×10^{-2}
VO ²⁺ + NO ₂ + H ₂ O = VO ₂ ⁺ + HNO ₂ + H ⁺	270.1	0.7767
VO ²⁺ + HNO ₂ = VO ₂ ⁺ + NO + H ⁺	1.944×10^{-2}	54.91

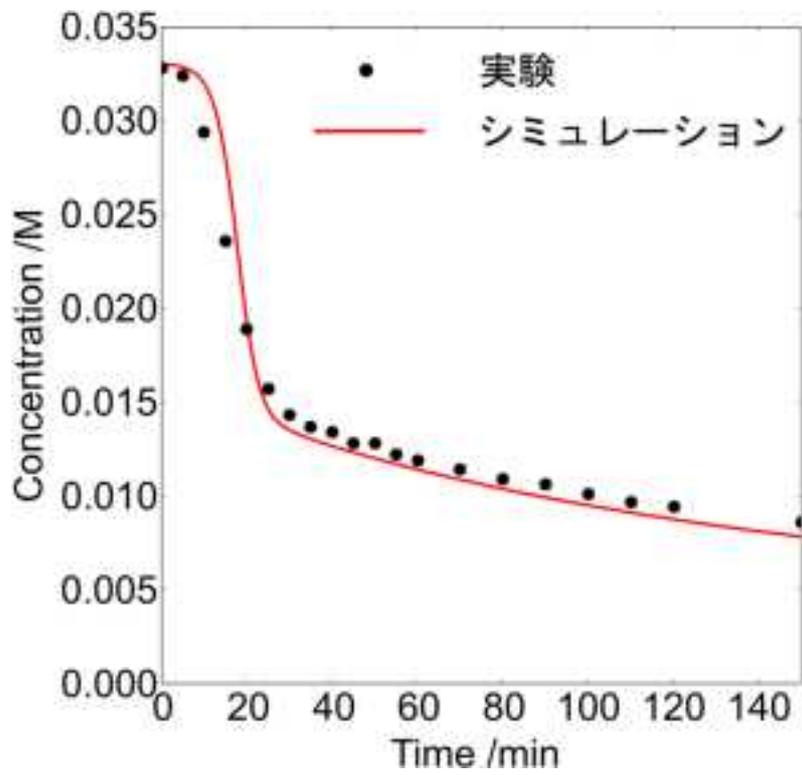


図 2. 1. 3-1 V(IV)濃度の経時変化

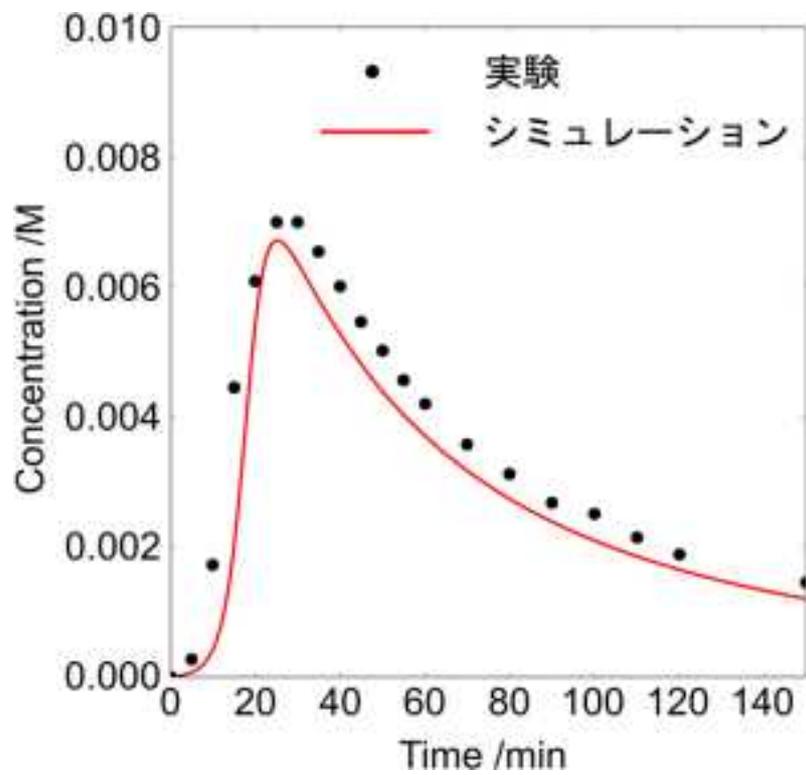


図 2. 1. 3-2 亜硝酸イオン濃度の経時変化

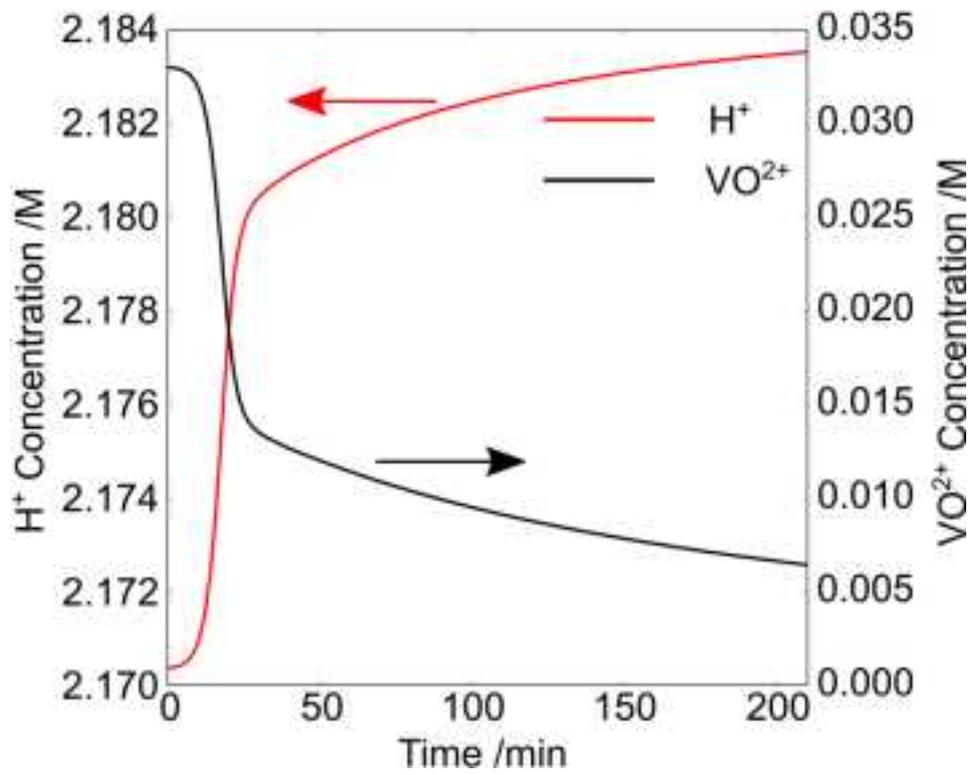


図 2. 1. 3-3 H⁺濃度の経時変化

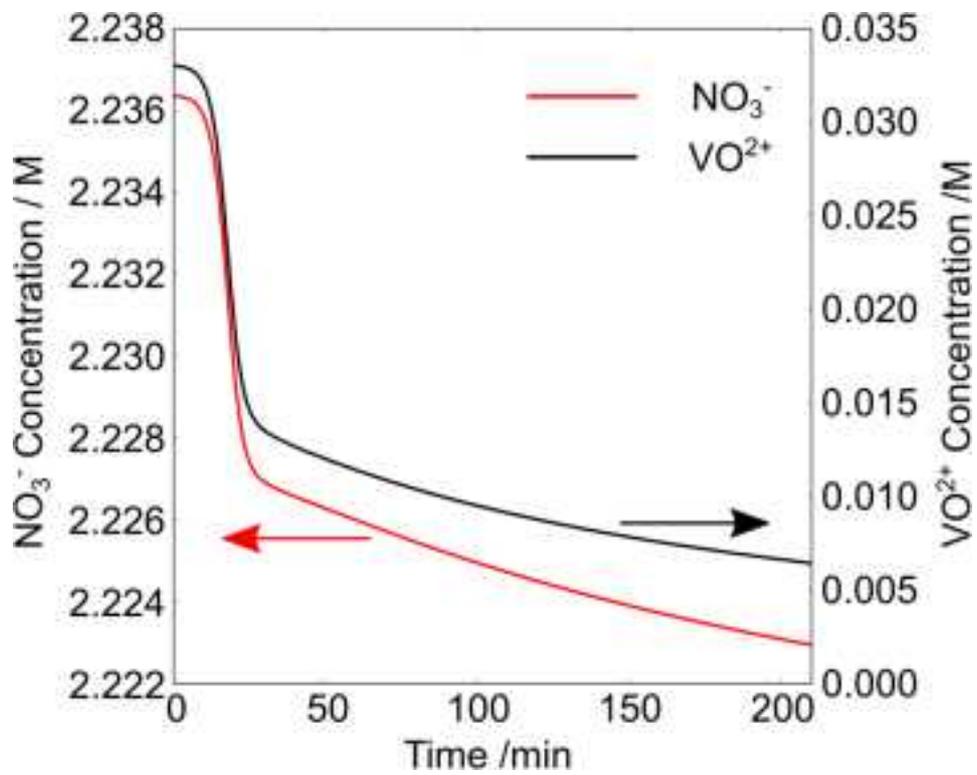


図 2. 1. 3-4 NO₃⁻濃度の経時変化

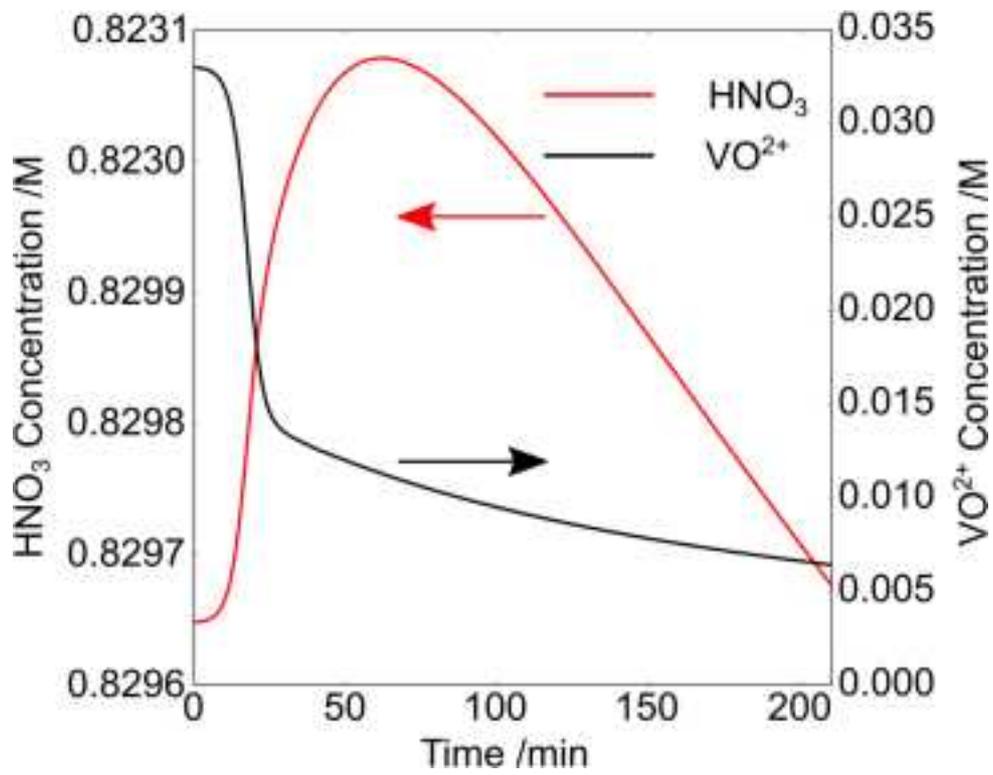


図 2. 1. 3-5 HNO₃ 濃度の経時変化

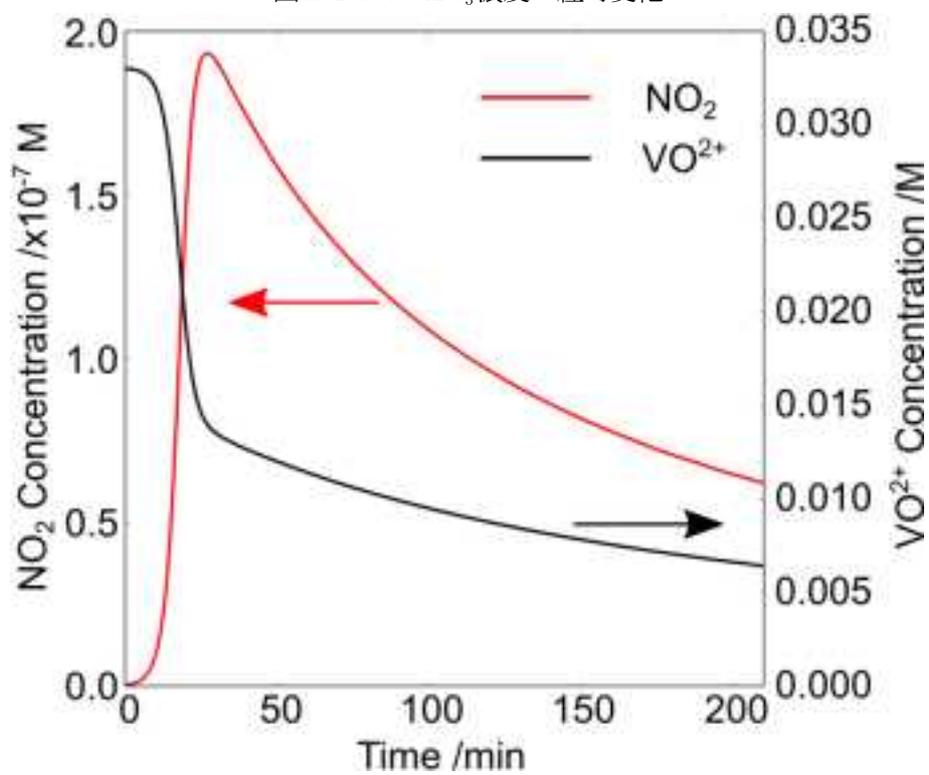


図 2. 1. 3-6 NO₂ 濃度の経時変化

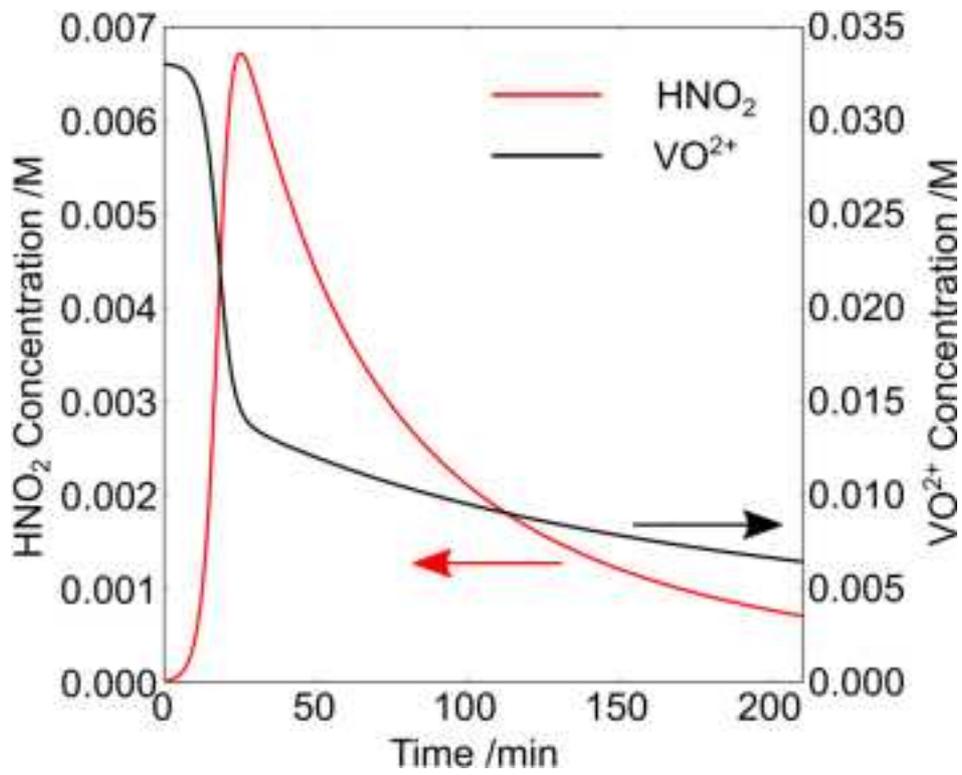


図 2.1.3-7 HNO₂濃度の経時変化

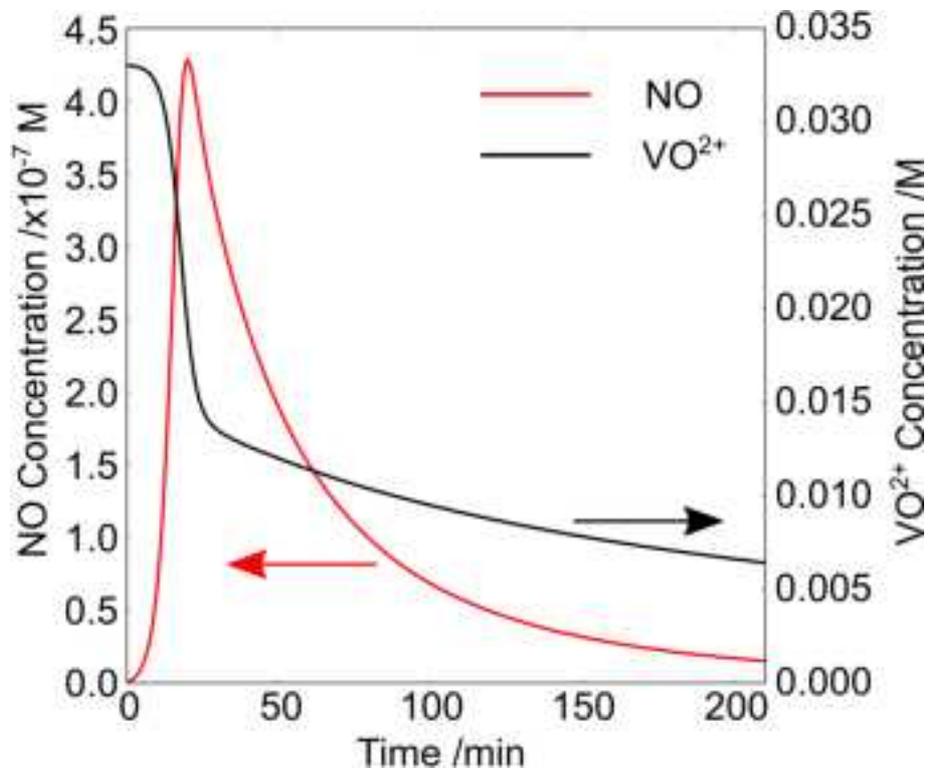


図 2.1.3-8 NO濃度の経時変化

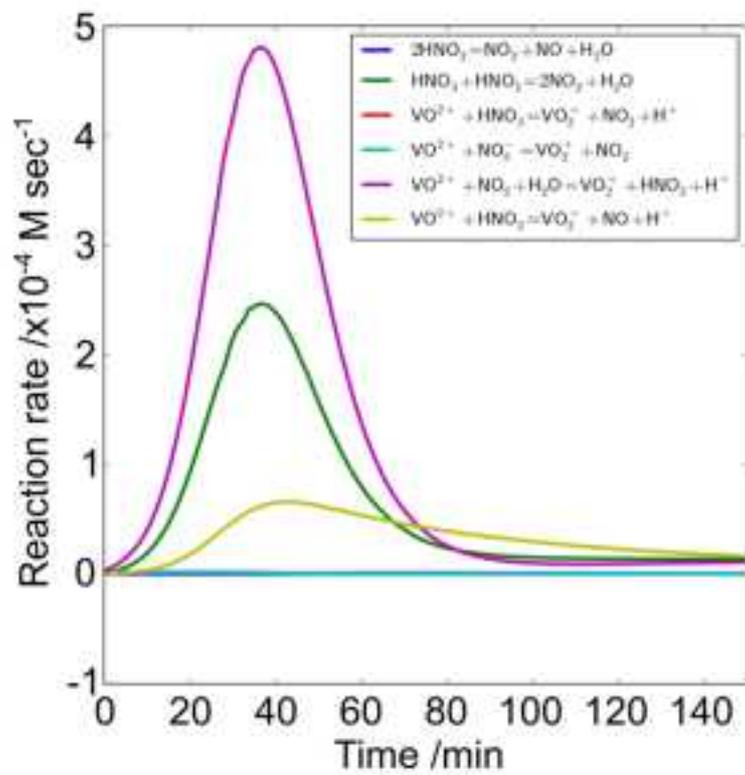


図 2. 1. 3-9 溶液中反応に関する化学式の反応速度の経時変化

② 溶液の沸騰が腐食に与える因子

非沸騰条件と異なり、沸騰条件においては以下の要因が腐食進展に影響を及ぼすと考えられる：

i) 沸騰による蒸気泡発生にともなう腐食被表面温度の上昇、ii) 気液平衡の変化による溶液中成分の濃度上昇、iii) 気泡の成長に伴う溶液中成分の濃度上昇、iv) 気泡の発生および離脱による物質移動の促進。本研究では、上記 i)～iv) の要因について、文献調査などにより考察を行う。

i) 蒸気泡発生にともなう腐食被表面温度の上昇

沸騰条件において腐食被表面の温度はバルクの液体の温度より高い。図 2.1.3-10 に沸騰曲線の概形を示す^(参2.1.3-3)。縦軸は伝熱面に加えられる熱流束、横軸は伝熱面の温度と溶液の温度との差を表す加熱度である。図中の点 A までは非沸騰領域で、液体には沸騰が起こらず、自然対流による熱伝導が支配的である。この時の腐食被表面の温度は、数値シミュレーションによって推算できる^(参2.1.3-4)。液体の温度が上昇して部分的に沸点に達すると沸騰が始まり急激に熱流束が高まる。沸騰は特定の場所から蒸気泡が発生する核沸騰と呼ばれる状態になる。熱流束は加熱度に対して直線的に上昇し、その傾きが点 E を境に鈍化し点 B でピークに達する (A-E-F-B 間)。点 B を過ぎると、蒸気の発泡周期が短くなり、伝熱面を覆う沸騰は激しくなり、部分的に蒸気の膜となつてつながった形態をなすような遷移沸騰領域 (B-C-D 間) を経て、伝熱面を蒸気が膜となつて覆う膜沸騰領域 (点 D 以降) に達する。このように、沸騰によって腐食被表面温度は溶液内の温度よりも過熱度分高い状態にある。腐食速度は化学反応なので、腐食被表面の温度の上昇は腐食進展に対して加速因子となり得る。なお、これまでの腐食試験の解析において、腐食被表面の温度は沸騰曲線によって補正されており^(参2.1.3-4,5)、腐食速度の評価は、ほぼ正しい温度で行われていると考えられる。

ii) 気液平衡の変化による溶液中成分の濃度上昇

沸騰条件においては、非沸騰条件と異なり、生成する気泡の界面を通して物質の移動がおこる。それにより溶液内の成分濃度が変化する。気液平衡に関わる物質としては、水-水蒸気、硝酸-硝酸蒸気、硝酸由来の窒素酸化物が考えられる。ここでは、硝酸水溶液の気液平衡および硝酸水溶液中の亜硝酸や窒素酸化物の挙動について考察する。

図 2.1.3-11 に水-硝酸系の気液平衡関係を示す^(参2.1.3-6)。横軸は気相 (Y) と液相 (X) の硝酸のモル分率で、図中の実線が液相線、破線が気相線を表す。モル分率 $X = 0.3$ の硝酸水溶液の重量パーセント濃度は約 60% で、モル濃度は約 13 mol/L となる。梶村らは、沸騰条件における腐食の加速要因として、硝酸水溶液の気液平衡に起因する界面における局所硝酸濃度の上昇をあげている^(参2.1.3-7)。例えば 8 mol/L ($X = 0.18$) の硝酸水溶液が液相線と気相線で囲まれた領域で沸騰するとき、蒸気は気液相に分配され、液相側に高濃度の硝酸が生じるとしている。実際には 8 mol/L の硝酸水溶液の沸点は硝酸濃度と液相線が交差する点 A の縦軸の値となり約 386 K である。生成した蒸気を凝縮させると点 B の濃度 ($Y = 0.05$) の硝酸水溶液が得られる。よって、水溶液中の

硝酸濃度は8 mol/Lのままである。生成した蒸気を還流させる腐食実験においては、水溶液中の硝酸濃度は、ほぼ一定に保たれることから、沸騰により硝酸濃度の局所的な上昇は、ほぼ無いと考えられる。

加藤らは硝酸水溶液内に存在する窒素酸化物を検討し、硝酸水溶液の熱力学モデルにより、沸騰条件における腐食の加速要因を考察している^(参2.1.3-1)。以下にその要約を示す。

硝酸水溶液の酸化還元電位は主に $\text{HNO}_3\text{-HNO}_2$ の平衡により定まるとされている^(参2.1.3-8)。



式 2.1.3-21 から硝酸水溶液の酸化還元電位は、ネルンストの式より以下のようになる。

$$E = E_0 - 4.605 (RT/2F) \text{pH} + (RT/2F) \ln(a_{\text{HNO}_3}/a_{\text{HNO}_2}) \quad (\text{式 } 2.1.3-22)$$

式 2.1.3-22 より亜硝酸濃度が低くなると酸化還元電位が上昇し、酸化力が高まることがわかる。亜硝酸は、沸騰条件においてその濃度が減少することが知られている。それは、式 2.1.3-23 および 2.1.3-24 によって熱分解を起こすためであると考えられている。



また、沸騰によって生成する気泡により、式 2.1.3-23 および 2.1.3-24 で発生した NO_2 および NO が気液界面を通して気相へ移行し、さらに亜硝酸が消費される。さらに、硝酸水溶液の酸化力が高まることは、 Np や Pu などの共存するイオンが酸化され、それらが酸化剤としてはたらくことにより、腐食がさらに進行するものと考えられる。

iii) 気泡の成長に伴う溶液中成分の濃度上昇

ステンレス鋼表面に気泡が発生したときの、気泡近傍の濃度分布について考察する。図 2.1.3-12 に気泡近傍の濃度についての模式図を示す。伝熱面のステンレス鋼が純粋な水に接している場合、沸点においては伝熱面からの熱流束 q [$\text{J} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$]により蒸発潜熱 λ [$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$]分の水蒸気が生成する。硝酸水溶液の場合、熱は水と硝酸の蒸発に消費される。いずれにしても、水および硝酸は水溶液から気泡側に気泡表面に存在する境界層を通して移動する。その際の濃度分布は、水溶液側が高く、気泡側が低い濃度となる。一方、 Np や Pu など酸化剤としてはたらく共存するイオンは気相側へ移動しないことから、十分に混合された溶液内のそれらイオンの濃度は一定とみなしてよい。しかしながら、気泡表面の境界層において、水濃度は減少するため、共存す

る酸化剤のみかけのイオン濃度は上昇する。そのため、気泡がステンレス鋼に接する部分の境界層において、酸化剤の濃度が上昇すると考えられ、これが腐食加速の要因になる可能性がある。ただし、次節で述べるように、気泡界面には流体の流れが存在し、速やかに混合されることから、このことが腐食加速の要因になることは考えにくい。よって、気泡の成長に伴う溶液中成分の濃度上昇は無視してもよいと考えられる。

iv) 気泡の発生および離脱による物質移動の促進

気泡の発生、液体の蒸発による気泡成長、伝熱面からの気泡の離脱、これら一連のプロセスによって、伝熱面近傍の熱や物質の移動が促進されることが考えられる。図 2.1.3-13 は、気泡離脱時の気泡界面近傍の流れの様子を数値流体力学シミュレーションによって再現したものである^(参 2.1.3-9)。気泡が伝熱面を離脱する際、壁面から気泡に向かう流れが生じていることがわかる。気泡界面での液体の蒸発により、気泡体積が増し、上向きの浮力が発生、気泡は表面張力によって球状になろうとするため、壁面から離脱する際に時計回りの渦が気泡の底部に発生している。この渦によって、二つの物質移動促進効果が考えられる。一つめは気泡界面に向かう流れによって、式 2.1.3-23 および 2.1.3-24 で発生する窒素酸化物の物質移動が促進する可能性がある。これにより亜硝酸の消費が進み、溶液内に存在する Np や Pu などの共存するイオンの酸化が促進され、腐食の加速因子になることが予想される。二つめは、伝熱面に沿った液体の流れが生じることにより、壁面近傍の境界層が薄くなり、酸化剤の物質移動が促進されることにより腐食がより進む可能性がある。いずれにしても、気泡の発生および離脱によって、物質移動は促進され、腐食の加速因子になることは間違いないと考えられる。

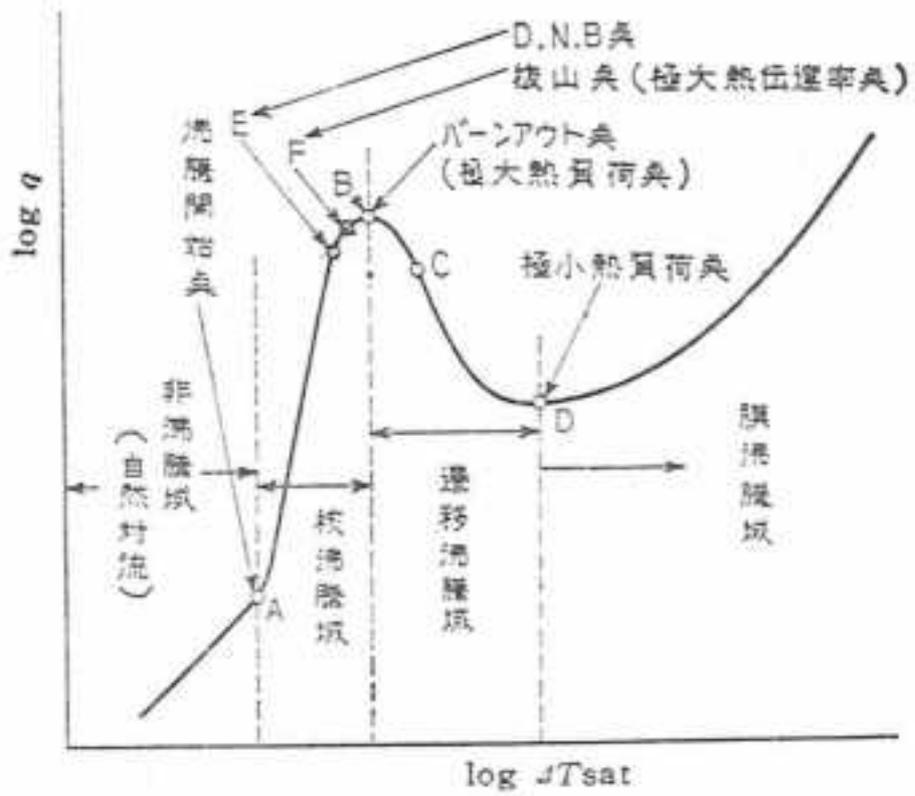


図 2.1.3-10 沸騰曲線の概略図 (参 2.1.3-3)

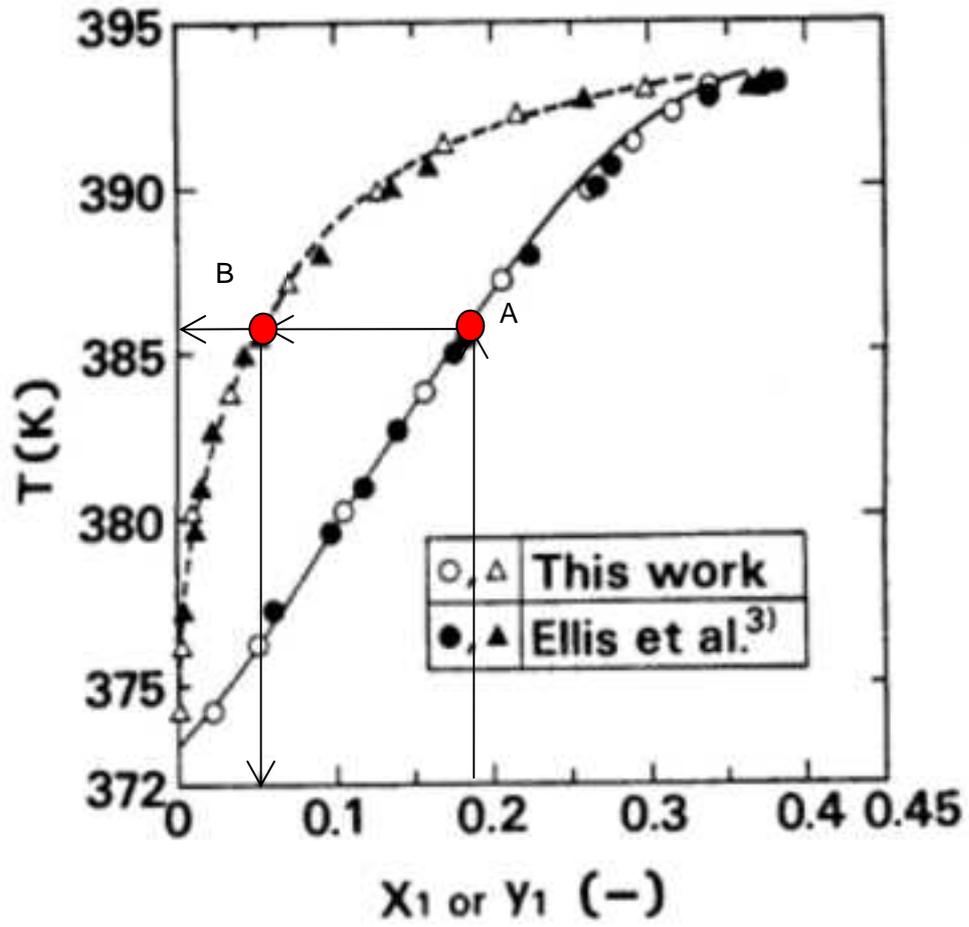


図 2.1.3-11 水-硝酸系の気液平衡関係 (温度組成線図) (参 2.1.3-6)

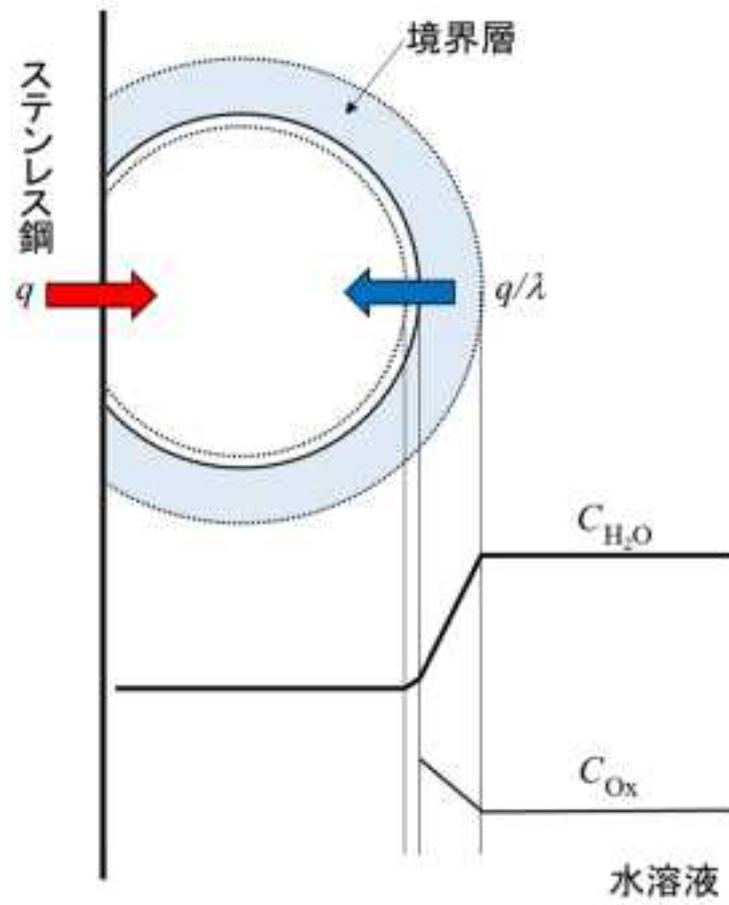


図 2.1.3-12 気泡近傍の濃度分布

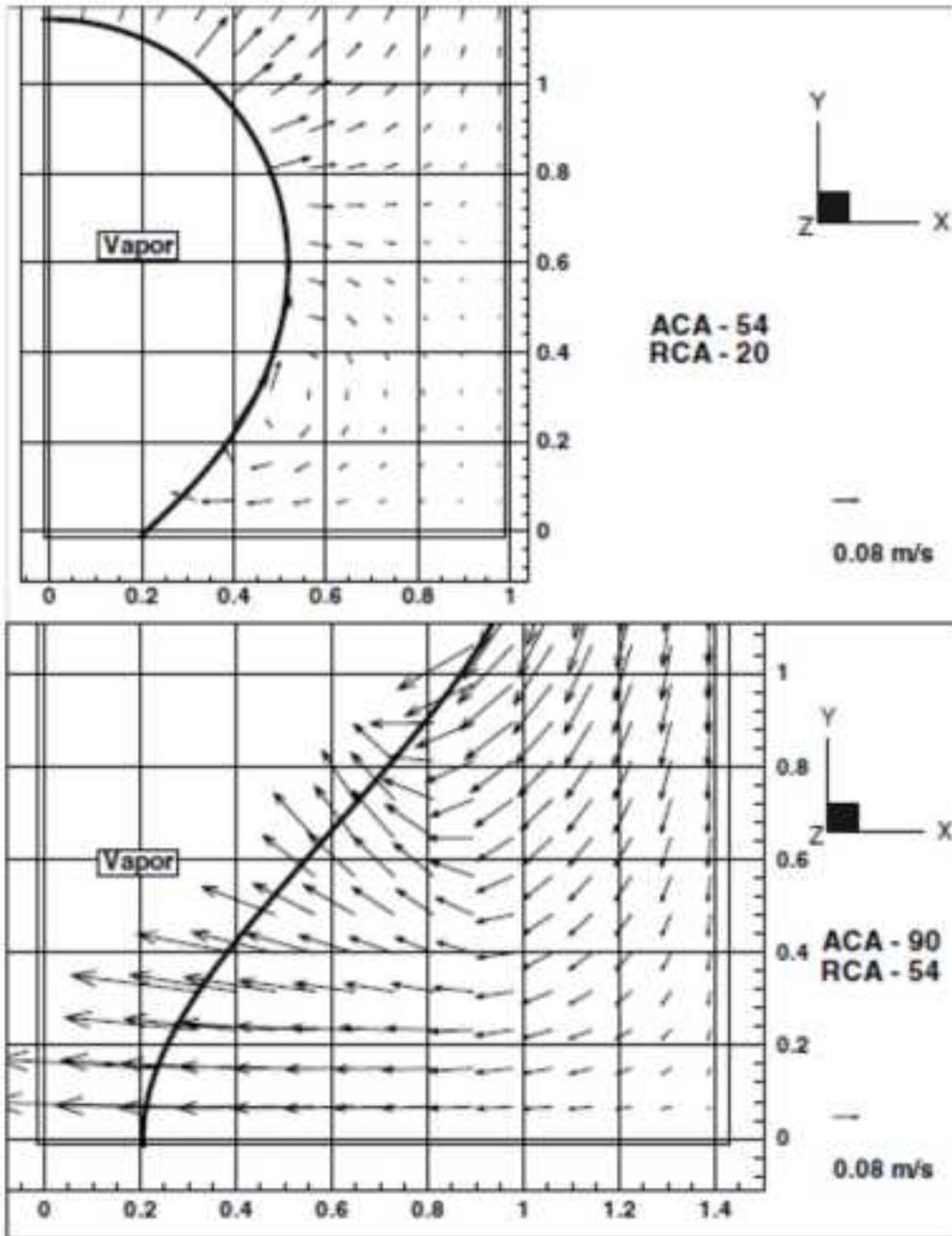


図 2. 1. 3-13 気泡離脱時の気泡界面近傍の流れ (参2.1.3-9)

v) まとめ

溶液の沸騰がステンレス鋼の腐食に与える影響を文献により調査した。溶液の沸騰が腐食に与える因子として i) 沸騰による蒸気泡発生にともなう腐食被表面温度の上昇、ii) 気液平衡の変化による溶液中成分の濃度上昇、iii) 気泡の成長に伴う溶液中成分の濃度上昇、iv) 気泡の発生および離脱による物質移動の促進、を挙げ、それぞれに対して考察を行った結果、以下の結論を得た。

- i) 沸騰による蒸気泡発生にともなう腐食被表面温度の上昇
腐食加速の因子と成り得るが、表面温度上昇については、沸騰曲線を用いて評価することが可能で、腐食速度の解析において既に考慮済みである。
- ii) 気液平衡の変化による溶液中成分の濃度上昇
硝酸水溶液の気液平衡によって界面近傍での硝酸濃度の上昇はない。亜硝酸の分解によって生じる窒素酸化物が気相へ移行することによって溶液内の亜硝酸の分解が進み、溶液の酸化力が高まり、再酸化された Np や Pu のイオン濃度が上昇する可能性は高い。これにより腐食加速の因子に成り得ることが考えられる。
- iii) 気泡の成長に伴う溶液中成分の濃度上昇
気泡界面近傍の境界層において溶液内の Np や Pu のイオン濃度が上昇する可能性はあるが、腐食への影響は無視できると考えられる。
- iv) 気泡の発生および離脱による物質移動の促進
気泡の成長および離脱時に発生する流れによって、亜硝酸の分解によって生じる窒素酸化物の気相への移行が促進される可能性がある。また、壁面近傍の液体の流れによって腐食に關与する物質の移動が促進される可能性がある。

参考文献

- (参 2.1.3-1) 加藤千明, 木内清, 杉本克久, 沸騰硝酸水溶液の酸化還元反応に対する熱力学的考察 (Thermodynamic Study on Redox Reactions of Boiling Nitric Acid Solutions), Zairyo-to-Kankyo, 52, 44-52 (2003)
- (参 2.1.3-2) Donald W. Marquardt, "An Algorithm for Least-Squares Estimation of Nonlinear Parameters", Journal of the Society for Industrial and Applied Mathematics, 11(2), 431-441.
- (参 2.1.3-3) 武山斌郎, 金属面と沸騰水との間の伝達熱の極大値並びに極小値決定の実験 (抜山四郎), 化学工学, 45, 191-197 (1981).
- (参 2.1.3-4) 日本原子力研究開発機構, 平成 26 年度商用再処理施設における機器の腐食に関する試験研究 受託研究成果報告書 (2015).
- (参 2.1.3-5) 日本原子力研究開発機構, 平成 25 年度商用再処理施設における機器の腐食に関する試験研究 受託研究成果報告書 (2014).

- (参 2.1.3-6) 佐古猛, 早野市郎, 白田利勝, 吉留浩, 硝酸-水系気液平衡関係に及ぼす塩効果について, 化学工学論文集, **11**, 267-271 (1985).
- (参 2.1.3-7) 梶村治彦, 森川治巳, 長野博夫, 高温、高濃度硝酸中におけるステンレス鋼の溶解に伴う Cr^{6+} イオンの生成機構とその腐食加速作用 (Formation Mechanism of Cr^{6+} Ions and their Accelerating Effect on the Corrosion of Stainless Steel in High Temperature Concentrated Nitric Acid) , Boshoku Gijutsu, **36**, 636-642 (1987).
- (参 2.1.3-8) Bonner, F. T., Donald, C. E., Hughes, M. N., Stoichiometric and Nitrogen-15 Labelling Studies on the Hyponitrous Acid-Nitrous Acid Reaction, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 3. pp. 527-532 (1989).
- (参 2.1.3-9) Mukherjee, A., Kandlikar, S. G., Numerical Study of Single Bubble with Dynamic Contact Angle during Nucleate Boiling, Int. J. Heat Mass Transfer, 50, pp. 127-138 (2007).

2.2 ネプツニウムを用いた腐食試験のための装置整備

ネプツニウム含有硝酸溶液を取扱可能であり、内部を減圧し伝熱部及び浸漬での腐食試験を可能とするホット用伝熱面腐食試験装置をもちいて、ネプツニウムを用いた腐食試験を実施した。

2.2.1 試験方法

試験溶液は Np を 0.0021M 含有する 8M 硝酸水溶液、供試材料は平成 24 年度に作成した R-SUS304ULC 相当材である。この SUS304ULC 鋼の板材より長さ 10mm、幅 6mm、厚さ 5mm 角材を切り出し、支持用の穴をあけ、浸漬試験片とした。また、φ25mm、厚さ 6mm の円盤を切り出し、伝熱面試験片とした。いずれの試験片も、表面を研磨後、エタノールにて脱脂し、寸法測定および重量測定後に試験に供した。図 2.2.1-1 に試験に用いたホット用伝熱面腐食試験装置を示す。

試験液槽はジルコニウム製で、上部に蒸気を還流できるように冷却器を設置した。試験液は 110mL で比液量は約 20mL/cm² である。試験温度は、303、328K で、圧力は 6.6kPa で行った。腐食時間は 500 時間である。試験後の試験片はアセトンを用いて超音波洗浄後に重量測定、表面観察を行った。

2.2.2 試験結果

図 2.2.2-1 に試験後の伝熱面試験片表面外観写真を示す。はじめは銀白色の金属光沢であった試験片表面が接液していた部分だけ茶色に変色しており、腐食の進行が確認できた。

図 2.2.2-2 に浸漬試験片の重量変化より算出した腐食速度を示す。2.1.1 で示した 8M 硝酸単身での腐食速度と比較し、腐食速度が大きくなっているのがわかる。Np 含有により V の様に腐食が加速されているのが確認できた。引き続き次年度にデータを取得することにより、式 2.1.1-1 に基づく腐食速度評価が可能になると考えられる。

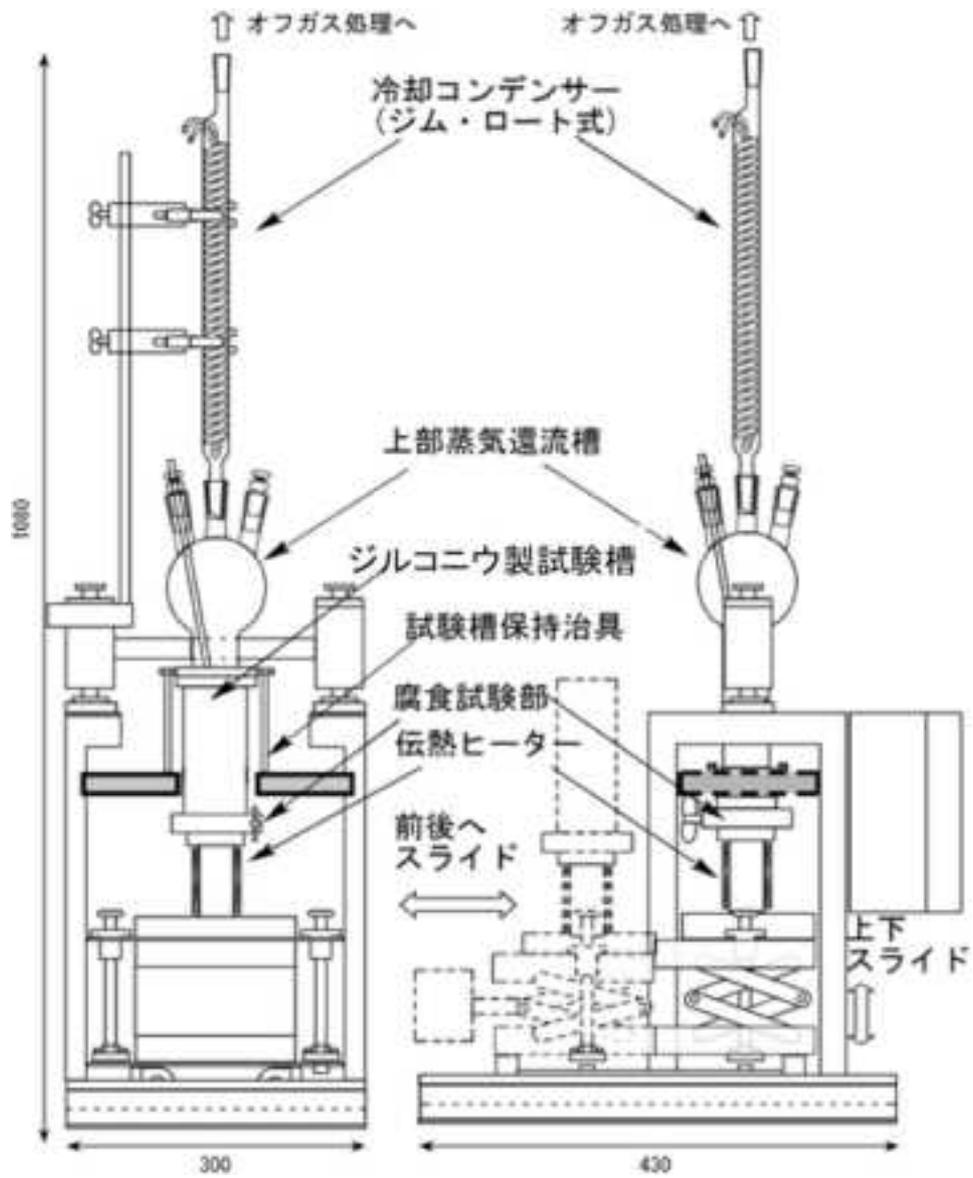


図 2. 2. 1-1 ホット用伝熱面腐食試験装置

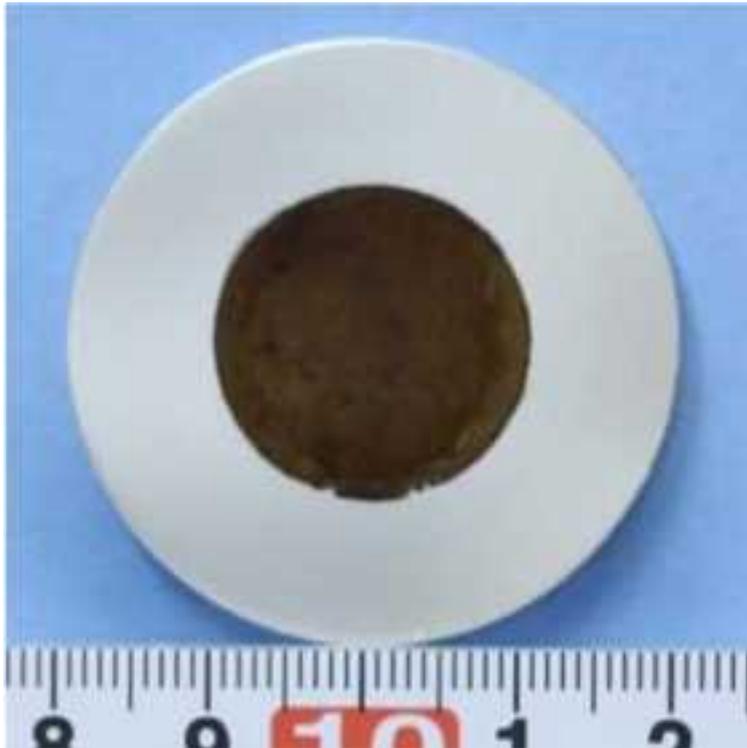


図 2. 2. 2-1 試験後の伝熱面腐食試験片

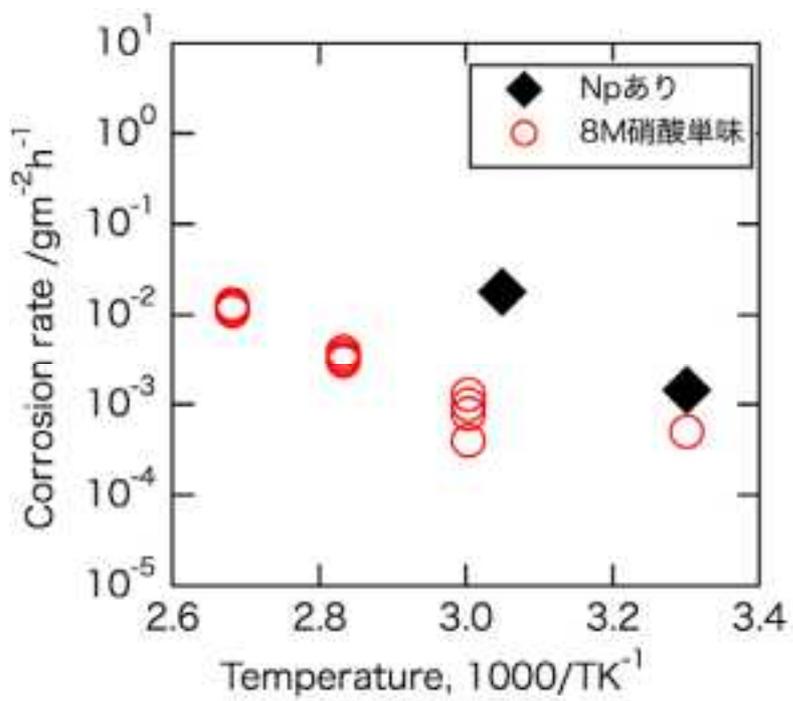


図 2. 2. 2-2 腐食速度

2.3 ネプツニウム価数変化試験

腐食に寄与する酸化性金属イオンの再酸化反応におよぼす温度・圧力の影響に関する検証として、減圧下でのネプツニウムの価数変化に関するデータを取得し、以下に結果を示す。

2.3.1 試験方法

① 試験装置

グローブボックス内に整備した試験装置の模式図を図 2.3.1-1 に示す。この試験装置は、試験液を入れるためのヒータ付き石英セル（セル）、同セル内を減圧するための減圧ポンプ（PTFE ダイアフラム真空ポンプ、日本ビュッヒ製）から主に構成されており、いずれもグローブボックスの中に搬入されている。セルの高さ約 70mm、容積は約 8cm³ であり、中央部側面には試験液を加熱するための透明電極ヒータが取り付けられている。同セルの上部には試験液の蒸発を防ぐために、ポリエーテルエーテルケトン（PEEK）樹脂製のカバー及びガラス製の還流器が取り付けられている。この還流器の上部出口がテフロンチューブを介して減圧ポンプにつながっている。また、同石英容器の下部には試験液の吸光スペクトル測定を行うための石英セル（光路長 1cm）が取り付けられている。

② 試験操作

ネプツニウムの価数変化試験を行うに先立ち、55℃において 8mol/L (M) 硝酸が沸騰状態になる圧力の調査を行った。まず、セルの中に試験液として 8M 硝酸を入れ、55℃に加熱する。次に減圧ポンプを起動し、セル内の圧力を常圧から徐々に減少させた。セル内の 8M 硝酸の様子を観察し、試験液が沸騰状態になる圧力として 67hPa (50Torr) を得た。

ネプツニウム価数変化の試験に使用した試験液中の硝酸及びネプツニウムの濃度はそれぞれ 8M 及び約 11mM であり、ネプツニウムの原子価は試験の実施前に電気分解法にて可能な限り 5 価に調整した。この試験液入れたセルを 67hPa (50Torr) まで減圧した後、試験液を 55℃に加熱した。なお、セルを 67hPa (50Torr) まで減圧するのに要した時間は約 1 分、試験液が 55℃の温度で安定するのに要した時間は約 10 分である。試験液の加熱を開始してから 11、60、120 及び 180 分後に試験液の吸光スペクトル測定を行った。この試験における試験液は沸騰状態にあることから、吸光スペクトル測定の障害になる気泡がセル内に連続的に発生する。このため、吸光スペクトル測定を行う際はセル内の圧力を一時的に 69hPa (52Torr) まで上げ、気泡の発生を抑制した。なお、吸光スペクトル測定に要した時間は約 5 分である。

2.3.2 試験結果と考察

加熱温度 55℃かつ沸騰条件における吸光スペクトルの時間変化を図 2.3.2-1 (a)-(b) に示す。図 2.3.2-1 (a) は室温（約 20℃）の温度条件で測定した吸光スペクトルであり、983nm に Np(V) の吸光ピーク、1110nm 及び 1230nm に Np(VI) の吸光ピークがそれぞれ観察された。一方、965nm の Np(IV) の吸光ピークは見られなかった。Np(V) の吸光度は試験液の加熱に伴って減少し、加熱後 60 分で

約半分程度まで減少した。その後も Np(V) の吸光度は徐々に減少し、加熱後 180 分における Np(V) の吸光度は加熱前と比較して約 3 分の 1 になった。この吸光度の減少から、加熱温度 55°C かつ沸騰条件における 8M 硝酸中の Np(V) の大部分は Np(VI) に酸化されることが明らかとなった。なお、Np(V) の酸化に伴う Np(VI) の吸光度の上昇は観察されなかった。この理由として、本測定は加熱した濃度の高い硝酸中で行ったことから、バックグラウンドノイズ及びベースラインの変動幅と比較して、モル吸光係数の低い Np(VI) の吸光ピークの変化が有意に現れなかったことが考えられる。また加熱条件では Np(V) の不均化反応による Np(IV) の生成はないと考えられ^(参 2.3.2-1)、測定結果に Np(IV) の吸光ピークは見られなかったことから、減少した Np(V) の大部分が Np(VI) に酸化されたと考えられる。すなわち、55°C かつ沸騰状態において 8M 硝酸中の Np(V) は大部分が数時間で Np(VI) に変化すると考えられる。

参考文献

- (参 2.3.2-1) Y. Ban, Y. Hakamatsuka, N. Tsutsui, S. Urabe, H. Hagiya and T. Matsumura, “Spectroscopic study of Np(V) oxidation to Np(VI) in 3 mol/dm³ nitric acid at elevated temperatures”, *Radiochimica acta*, **102**(9), 775-780 (2014)

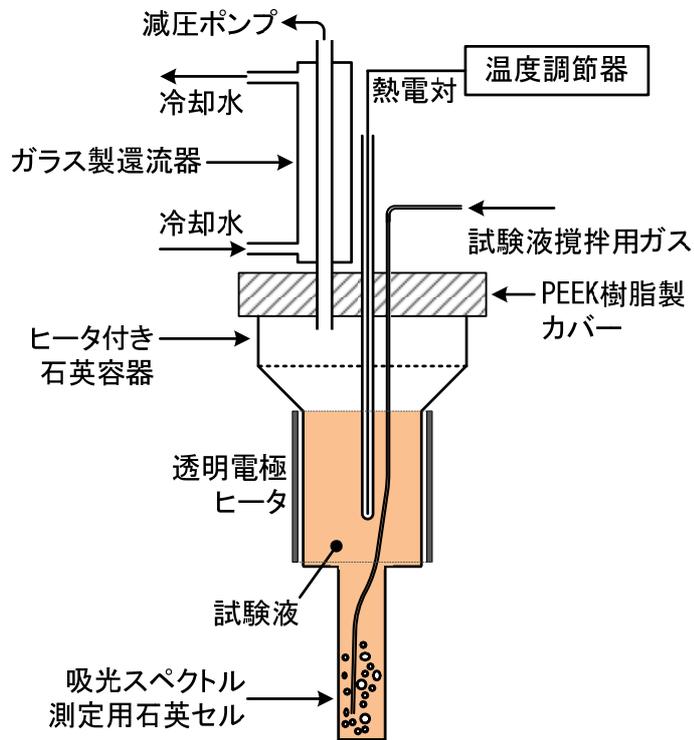


図 2. 3. 1-1 試験装置の模式図

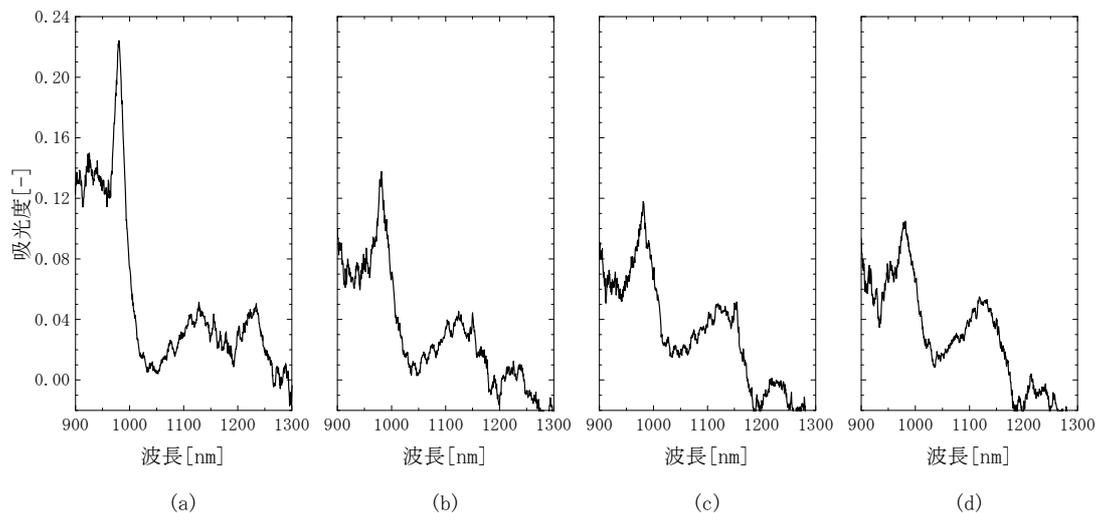


図 2. 3. 2-1 加熱温度 55°Cかつ減圧条件 (67hPa) における吸光スペクトルの時間変化
(a)加熱前、(b)加熱後 60 分、(c)加熱後 120 分、(d)加熱後 180 分

2.4 まとめ

腐食に関する試験研究では、減圧操作により沸点を下げた加熱濃縮する商用再処理施設の高レベル廃液濃縮缶を想定し、溶液組成及び運転条件が腐食に及ぼす影響を明らかにするための試験を継続した。模擬金属イオンを用いた腐食試験等により、検討を進めている腐食進展評価式を構築するための試験及び実機腐食環境の評価の為に Np を用いた価数変化データ及び電気化学データの取得を継続実施した。また、Np を用いた腐食試験データを取得した。

- 溶液組成及び運転条件の腐食への影響評価試験より、減圧環境下における温度、圧力、硝酸濃度、金属イオン濃度が腐食速度等に及ぼす影響に関する試験データを取得した。それらを用いた腐食進展評価式を策定の上、腐食速度が各酸化剤による腐食速度の和で表すことができることを示し、妥当性を検証した。さらに、腐食加速因子評価として、減圧沸騰の影響を評価し、非沸騰時より腐食が加速することを確認した。
- 硝酸溶液中の金属イオン価数変化挙動と硝酸由来化学種濃度の関係を整理するために、金属イオン酸化反応中に気相中へ溶液より排出される窒素酸化物濃度や溶液中の亜硝酸濃度を調べ、反応機構を検討した。
- 硝酸溶液中の高酸化性金属イオンの腐食への影響評価手法の検討として、硝酸濃度、亜硝酸濃度、酸化性金属イオン濃度の原子価別の濃度等を、化学平衡に関する熱力学モデルを構築し、シミュレーション計算手法を用いて実験結果を解析した。
- 腐食に及ぼす溶液沸騰の影響について文献調査結果を元に考察した。
- ネプツニウムを含む硝酸溶液を用いた伝熱面腐食試験を実施し、腐食速度を取得した。模擬金属イオンを使用した場合と同様に、Np に腐食加速効果のあることを確認した。
- 減圧沸騰条件下でのネプツニウムの価数変化に関するデータを取得し、実機条件（硝酸濃度 8M, 328K, 6.7kPa 沸騰）においても、Np(V) の酸化が進行する事を確認した。

3. 環境割れに関する試験研究

環境割れに関する試験研究では、最もプルトニウム濃度が高い溶液を扱うジルコニウム製の加熱機器であるプルトニウム濃縮缶を想定し、数百 g/L の高濃度プルトニウムを含む沸騰硝酸溶液の環境中での応力腐食割れの発生条件（しきい値）及び発生メカニズムに関する技術的情報を取得することを目的として、高濃度プルトニウム硝酸溶液中におけるジルコニウムの腐食環境を電気化学測定により調べるとともに、高濃度プルトニウム硝酸溶液と同等の腐食電位となるように硝酸溶液中のジルコニウムの腐食電位を電気化学的手法で制御した環境中で応力腐食割れ評価試験を行った。

また、ジルコニウム／タンタル／ステンレス鋼より構成される異材継手の水素ぜい化割れに関する技術的知見（メカニズム、発生条件（しきい値）、発生部位及び検査方法）を取得することを目的として、硝酸溶液中に置ける水素吸収挙動、水素ぜい化挙動及び水素侵入・拡散挙動に関する試験を実施した。

平成 27 年度は、応力腐食割れについては、硝酸濃度をパラメータとした電気化学的手法を用いた引張試験を行うとともに、応力腐食割れ発生と変色皮膜成長との関係及び変色皮膜の生成条件を確認するための試験を行った。また、水素ぜい化割れについては、異材継手を対象とした試験を実施した。また、タンタルにおける水素吸収挙動に関する過去の研究事例について文献調査を行った。

3.1. ジルコニウム製機器の応力腐食割れ試験

平成 25 年度にホットラボ内に設置した電気化学試験装置及び分光光度計並びに調整したプルトニウム (Pu) 溶液を用いて、Pu 濃度を変化させた硝酸 (HNO_3) 溶液を準備し、硝酸濃度をパラメータとして、ジルコニウム (Zr) の電気化学特性（電位、分極曲線）及び Pu 原子価に及ぼす影響を評価した。また、高腐食電位条件において生成され応力腐食割れ発生に寄与すると考えられる変色皮膜の生成に関して、Pu を含む HNO_3 溶液中において Zr の浸漬試験を実施し、表面状態の変化（変色皮膜の有無）を目視により観察した。

また、平成 25 年度に整備した低ひずみ速度引張試験装置を用いて、ジルコニウム (Zr) の沸騰硝酸中における応力腐食割れ発生に及ぼす硝酸濃度依存性データを取得した。また、変色皮膜の生成に着目し、溶液条件、変色皮膜生成及び割れ発生の関係に関するデータを取得するとともに変色後での酸化皮膜の結晶構造について分析した。さらに、変色皮膜生成メカニズム及び生成条件について検討するために、硝酸以外の酸を用いて変色皮膜生成挙動を調査し、硝酸との違いの有無を確認した。

3.1.1. 実液模擬環境電気化学特性評価試験

電気化学試験装置及び分光光度計並びに硝酸(HNO_3)濃度を変化させたプルトニウム(Pu)溶液を用いて、 HNO_3 濃度及びPu濃度をパラメータとして、電気化学試験を行った。この試験では、 HNO_3 濃度及びPu濃度が、Pu原子価及びジルコニウム(Zr)の電気化学特性(電位、分極曲線)に及ぼす影響を明らかにすることを目的とした。また、高腐食電位条件において生成され応力腐食割れ発生に寄与すると考えられる変色皮膜の生成に関して、本電気化学試験において最も高い腐食電位が得られた条件にて、Pu硝酸溶液中においてZrの浸漬試験を実施し、試験片表面の変色の有無を目視により観察・判定することで評価した。

① プルトニウム硝酸溶液中電気化学特性評価試験

a. 試験方法

試験条件を表3.1.1-1に示す。既存の文献^(参3.1.1-1)に記載されているPu濃縮缶における運転条件を参考に本試験条件の設定を行い、 HNO_3 濃度をパラメータとした。

Pu硝酸溶液は、30% TBP/ドデカンを用いて精製を行った。得られたPu硝酸溶液は、濃縮や HNO_3 溶液の添加により、 H^+ 及びPu濃度を調整した。初期のPuの原子価は、 NO_x ガス吹込みによりPu(IV)に調整した。また、Pu(VI)濃度の高い浸漬試験後のPu溶液についても電気化学試験を行った。

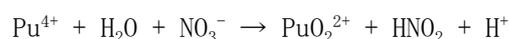
作用電極は、PEEK材で被覆したZr電極を用いた。Zr電極の先端は、 45° にカットし、切断面は最終的に#2500のペーパーにより研磨した。研磨後は、超音波洗浄を行い、試験に用いた。対極及び参照電極も超音波洗浄を行った後、試験に使用した。グローブボックス内に組み上げた電気化学測定装置の外観および模式図を図3.1.1-1に示す。分光分析用ヒータ付き石英ガラスセルにPu硝酸溶液を入れ、ガラス冷却器をセットする。その後、作用電極及び対極をセットし、 N_2 ガスを吹き込み、溶存酸素を取り除いた。参照電極は、 HNO_3 溶液に入れ、分光分析用ヒータ付き石英ガラスセルと液絡管で介して、測定を行った。溶液が沸騰した後、約30分間浸漬電位を測定した。その後、電位を0から2Vの範囲において掃引速度0.18 V/minで分極曲線を測定した。試験の前後においてPu硝酸溶液は HNO_3 溶液により希釈した後、吸光スペクトルを測定した。

b. 試験結果

図3.1.1-2から5に3 mol/L HNO_3 条件における100 g/L, 150 g/L, 200 g/L及び250 g/Lの条件下における分極曲線をそれぞれ示す。また、図3.1.1-6から9に5 mol/L HNO_3 条件における100 g/L, 150 g/L, 200 g/L及び250 g/Lの条件下における分極曲線をそれぞれ示す。図3.1.1-10に浸漬試験後のPu溶液(5 mol/L HNO_3 , 250 g/L Pu)を用いた分極曲線

について示す。HNO₃ 濃度の増加とともに腐食電位が高電位側へシフトした。また、Pu 濃度の増加とともに腐食電位が僅かに上昇した。全ての条件において約 1.8 V 以上の腐食電位で電流値の上昇が測定された。

吸光スペクトルの測定により昨年度と同様に分極測定後に、Pu(VI)が生成することが確認され、その生成量は HNO₃ 濃度が 3mol/L の条件においてより多かった。Pu 硝酸溶液の加熱による Pu(VI)の生成の研究結果(参 3.1.1-2, 3, 4, 5)によると、加熱及び希釈により Pu(VI)が増加することが報告されている。Pu(IV)は NO₃⁻イオンによって以下の式のように Pu(VI)に酸化が進行する(参 3.1.1-5)。



本試験においても、電気化学試験時の加熱操作や吸光スペクトル測定時の希釈により一部の Pu が Pu(VI)に酸化したと思われる。図 3.1.1-11 及び 12 に分極測定後の試験溶液中における Pu(VI)濃度と分極測定により得られたジルコニウムの腐食電位との関係を示す。Pu(VI)濃度は、文献値(参 3.1.1-6)のモル吸光係数を使用して算出した。Pu(VI)濃度が比較的多い浸漬試験後の Pu 溶液においても、Pu(VI)が少ない条件と比較して腐食電位の上昇は僅かであった。本試験条件では、ジルコニウムの腐食電位に対する Pu(VI)濃度の顕著な依存性は認められなかった。

ジルコニウムの腐食電位は HNO₃ 濃度 3mol/L より 5mol/L の方が高く、また Pu 濃度の増加によっても僅かに上昇する結果が得られた。この結果は Pu 濃縮工程において HNO₃ 及び Pu の濃縮が進行するとジルコニウムの腐食電位が上昇し SCC 発生電位に近づくことを示唆すると考えられる。そこで、本節の腐食電位測定結果とジルコニウムの沸騰硝酸中における SCC 発生電位とを次節で比較する。

参考文献

- (参 3.1.1-1) 木内清、“再処理プラント材料の硝酸溶液中の腐食問題と防止対策”、日本原子力学会誌、Vol. 31、No. 2、pp. 229-238 (1989)
- (参 3.1.1-2) Rockwell Hanford Operations, “PUREX Technical Manual” , RH0-MA-116, Richland, Washington (1982)
- (参 3.1.1-3) S. A. Glazyrin, P. Yu. Rodchenko, L. P. Sokhina, “Oxidation of plutonium(IV) on heat treatment of concentrated nitrate solutions” , Radiokhimiya, Vol. 31, No. 4, pp.48-52 (1982)
- (参 3.1.1-4) 佐藤宗一、工藤好司、久野祐輔、舛井仁一、“高温硝酸溶液中におけるプルトニウム酸化状態の分布 (原子価分布)”、日本原子力学会「1993 年春の年会」要旨集、J17 (1993)
- (参 3.1.1-5) 武田誠一郎、永井崇之、安正三、小泉務、“硝酸プルトニウム溶液中での各種金属材料の耐食性”、材料と環境、Vol. 44、No. 1、pp. 24-29 (1995)
- (参 3.1.1-6) 再処理プロセス・化学ハンドブック検討委員会、“再処理プロセス・化学ハンドブック第3版”、JAEA-Review 2015-002 (2015)

表 3.1.1-1 電気化学試験条件

HN ₃ (mol/L)	Pu (g/L)	試験温度	掃引速度 (V/min)
3	100	沸点	0.18
3	150	沸点	0.18
3	200	沸点	0.18
3	250	沸点	0.18
5	100	沸点	0.18
5	150	沸点	0.18
5	200	沸点	0.18
5	250	沸点	0.18

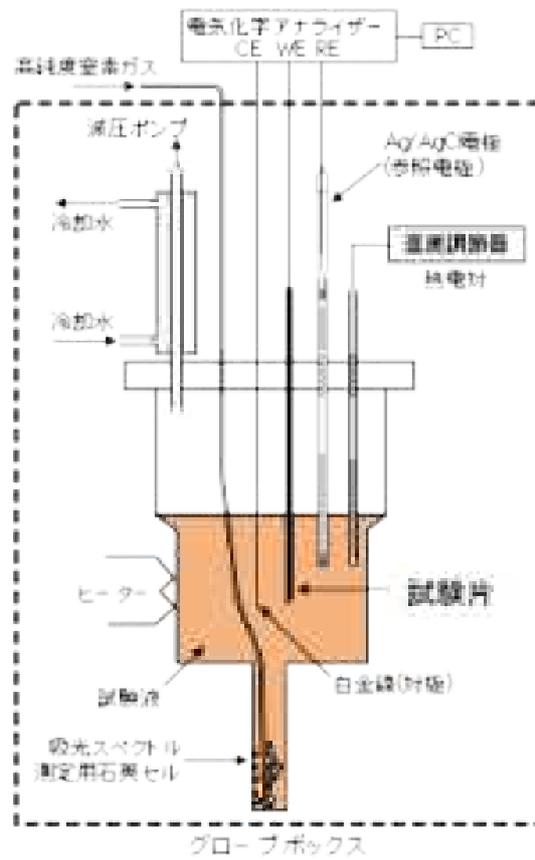


図 3. 1. 1-1 電気化学試験装置の外観および模式図

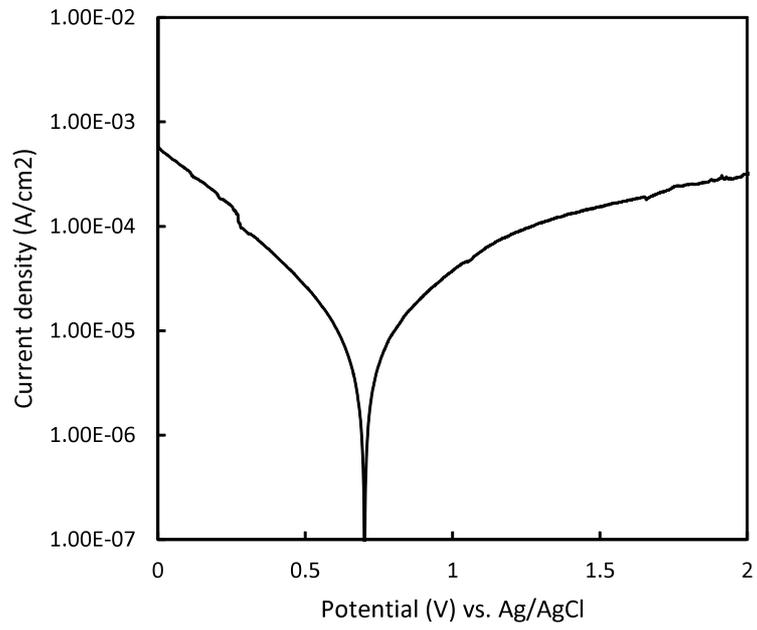


図 3.1.1-2 Pu 濃度 100 g/L における分極曲線 (3 mol/L HNO₃)

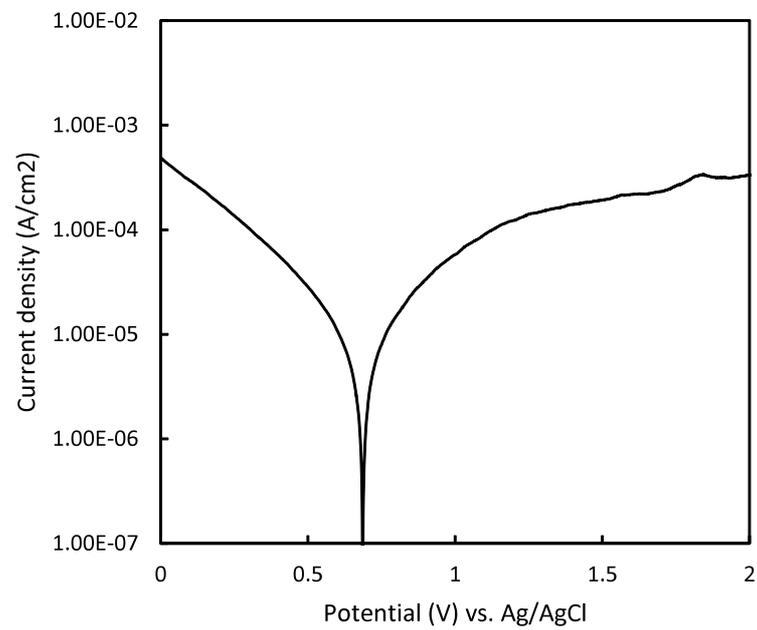


図 3.1.1-3 Pu 濃度 150 g/L における分極曲線 (3 mol/L HNO₃)

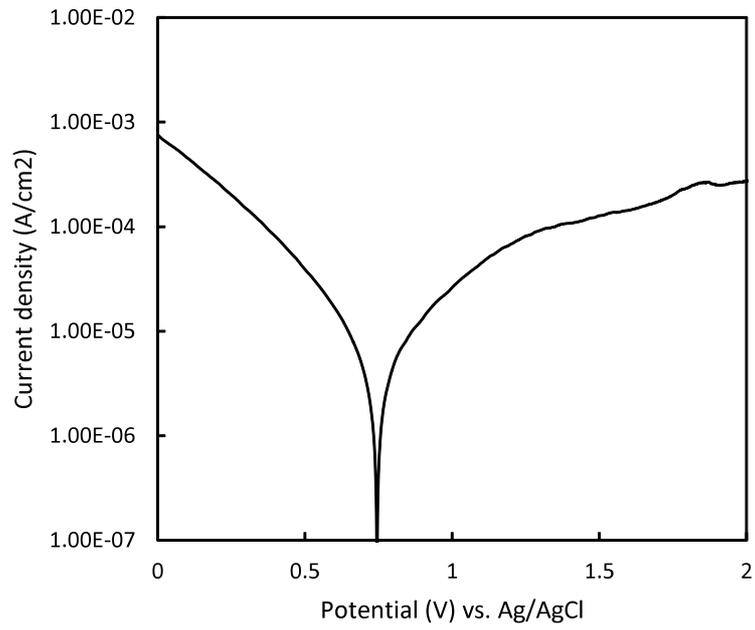


図 3.1.1-4 Pu 濃度 200 g/L における分極曲線 (3 mol/L HNO₃)

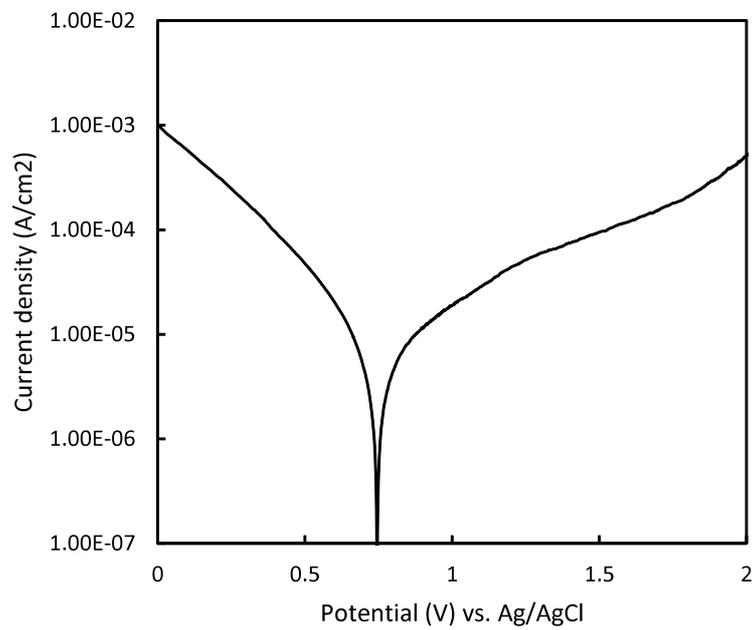


図 3.1.1-5 Pu 濃度 250 g/L における分極曲線 (3 mol/L HNO₃)

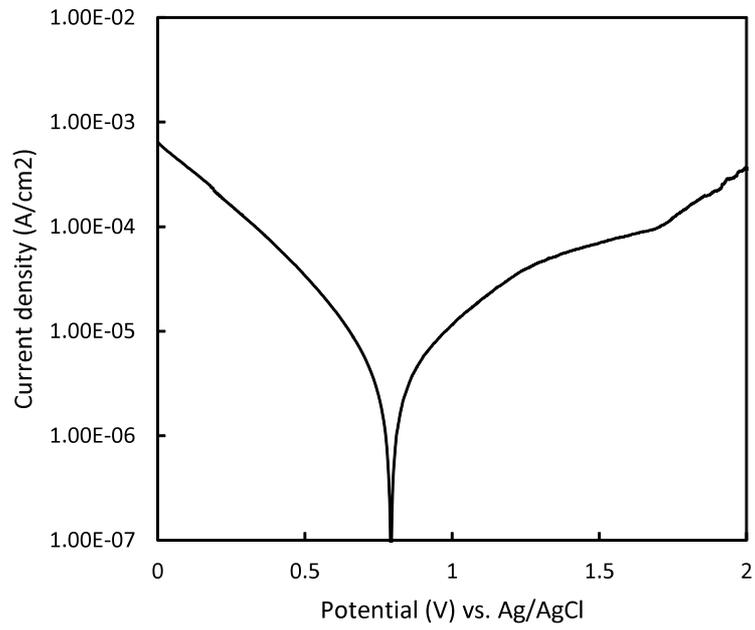


図 3.1.1-6 Pu 濃度 100 g/L における分極曲線 (5 mol/L HNO₃)

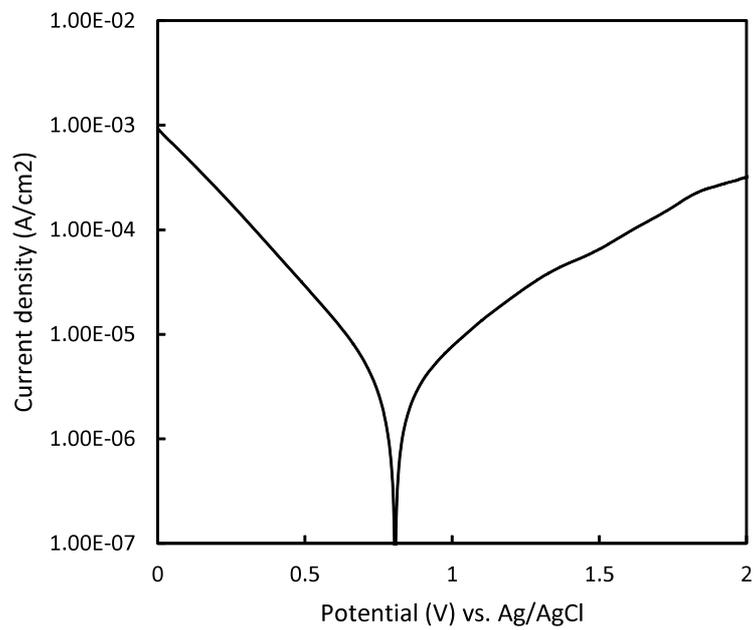


図 3.1.1-7 Pu 濃度 150 g/L における分極曲線 (5 mol/L HNO₃)

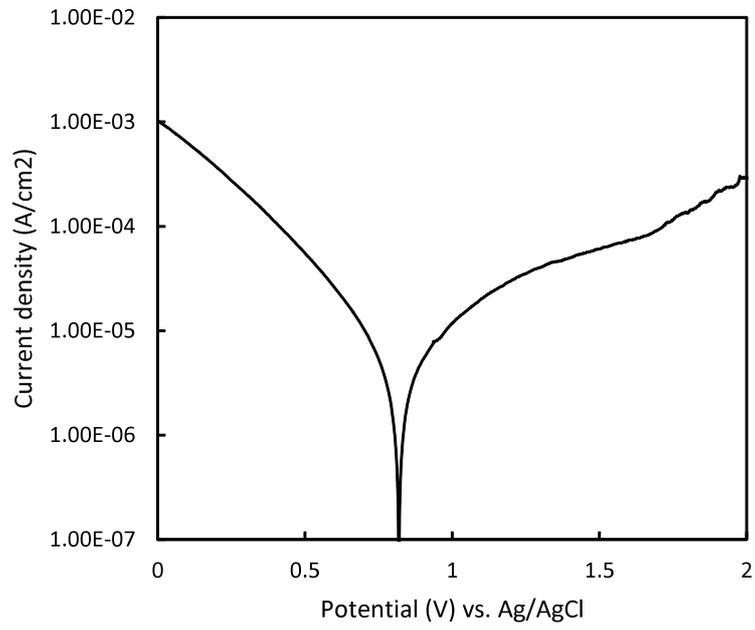


図 3.1.1-8 Pu 濃度 200 g/L における分極曲線 (5 mol/L HNO₃)

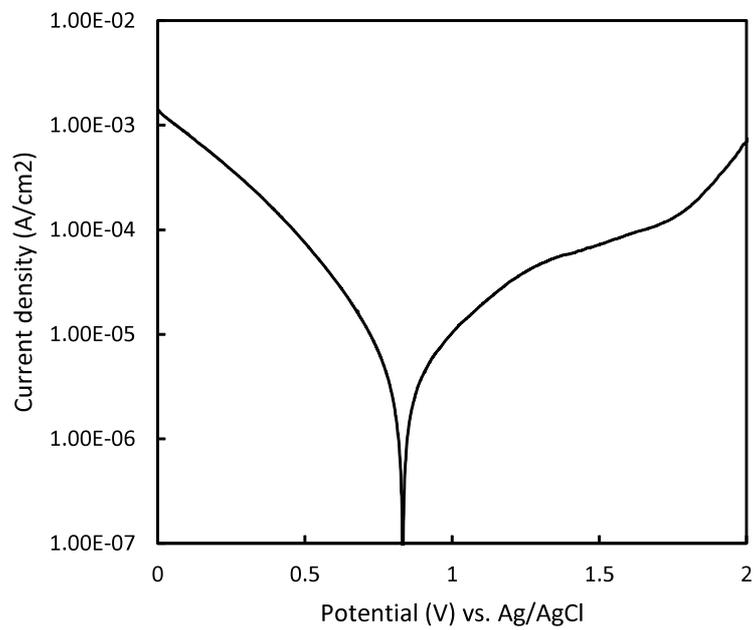


図 3.1.1-9 Pu 濃度 250 g/L における分極曲線 (5 mol/L HNO₃)

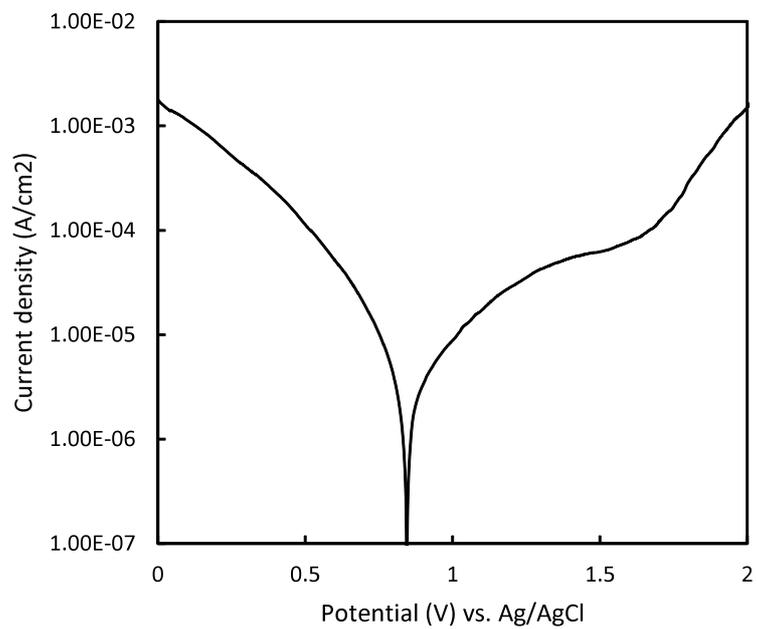


図 3. 1. 1-10 Pu 濃度 250 g/L における分極曲線
(5 mol/L HNO₃, 浸漬試験後の Pu 溶液を使用)

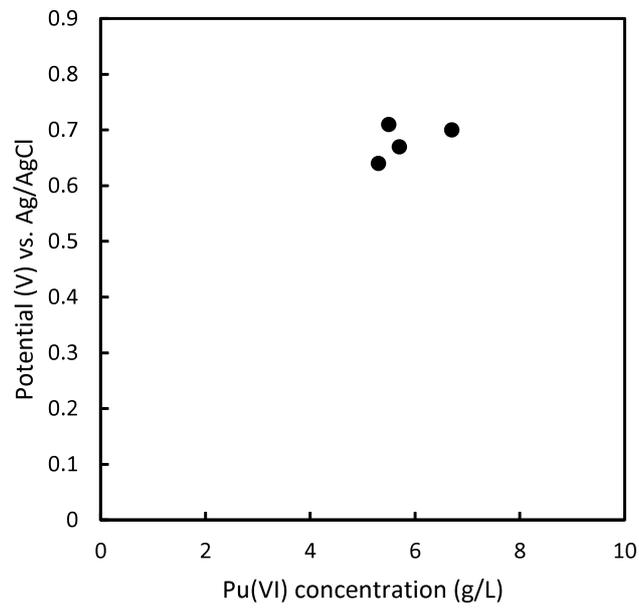


図 3. 1. 1-11 Pu(VI)濃度と腐食電位との関係 (3 mol/L HNO₃)

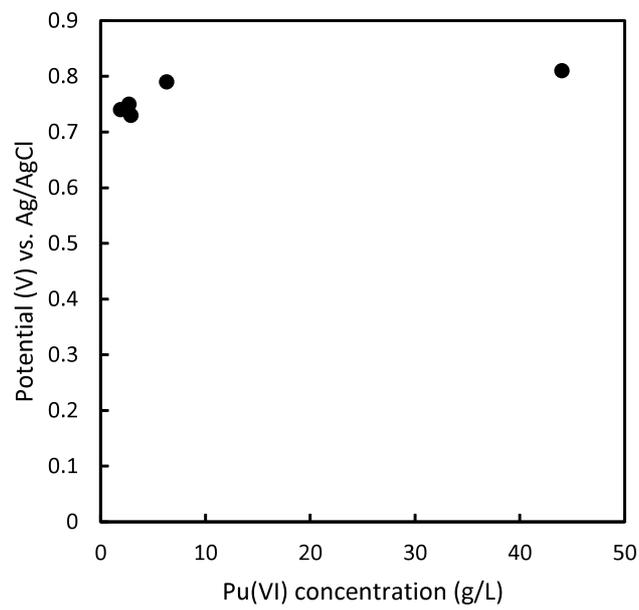


図 3. 1. 1-12 Pu(VI)濃度と腐食電位との関係 (5 mol/L HNO₃)

② プルトニウム硝酸溶液中浸漬試験

a. 試験方法

Pu 硝酸溶液中において Zr 表面に変色皮膜が生成するかを検討するため、Pu 硝酸溶液を用いた浸漬試験を実施した。試験条件を表 3.1.1-2 に示す。Pu 硝酸溶液濃度は、電気化学試験で最も高い腐食電位が得られた濃度 (5 mol/L HNO₃, 250 g/L Pu) とし浸漬試験を実施した。

Pu 硝酸溶液は、電気化学試験と同様の手順にて調整した。Pu の原子価も電気化学試験と同様に Pu(IV) に調整した。グローブボックス内に組み上げた材料浸漬試験装置の外観を図 3.1.1-13 に示す。Zr 材料片は 10 mm×10 mm の厚さ 2 mm に加工したものを用いた。材料表面を #2500 のペーパーにより研磨し、超音波洗浄後に試験に用いた。この Zr 材料片をガラス製のサンプルホルダーにセットし、セパラブルフラスコへ入れた。その後、Zr 材料片が完全に浸漬するように Pu 硝酸溶液を入れた。溶液は、ホットスターラーにより沸点まで加熱した。溶液の加熱は、1 日 7 時間程度であり、所定の積算時間になるまで繰り返した。加熱後 Zr 材料片は Pu 硝酸溶液から取出し、外観観察した。Pu 硝酸溶液は試験前後において HNO₃ 溶液により希釈した後、吸光スペクトルを測定した。

b. 試験結果

加熱前及び 75 時間加熱後の Zr 材料片の外観を図 3.1.1-14 及び図 3.1.1-15 にそれぞれ示す。Zr 材料片を 75 時間加熱すると加熱前に比べ、全体的に薄い茶色を呈していたが、加熱前に見られた研磨傷は加熱後においても概ね確認でき、加熱前に見られた金属光沢も確認できたことから、変色皮膜の生成はないと判断した。75 時間加熱後の Pu 硝酸溶液の吸光スペクトルを図 3.1.1-16 に示す。また、昨年度の浸漬試験と同様に加熱後の吸光スペクトルでは Pu(VI) のピークが観察され、加熱により多くの Pu(IV) が Pu(VI) に酸化したと推測できる。

表 3.1.1-2 材料浸漬試驗条件

HNO ₃ (mol/L)	Pu (g/L)	試驗温度	加熱時間 (h)
5	250	沸点	75

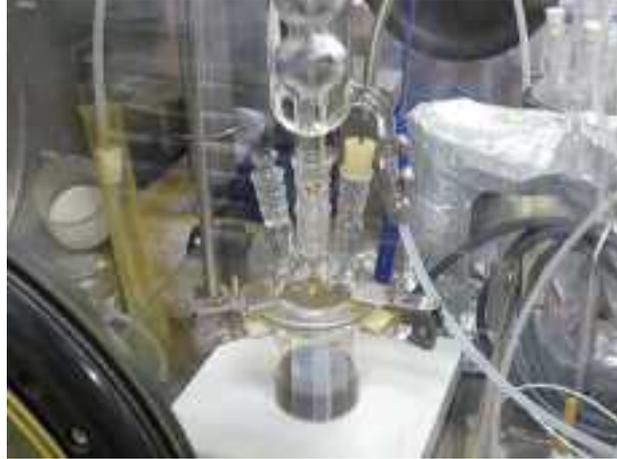


図 3.1.1-13 材料浸漬試験装置の外観

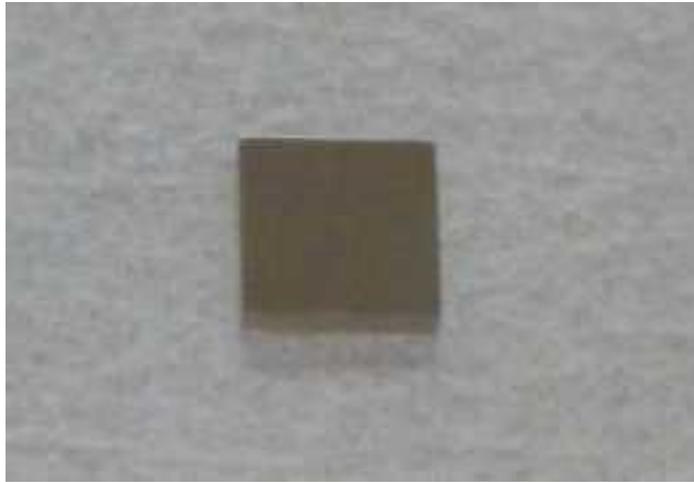


図 3.1.1-14 材料浸漬試験前の試験片の外観

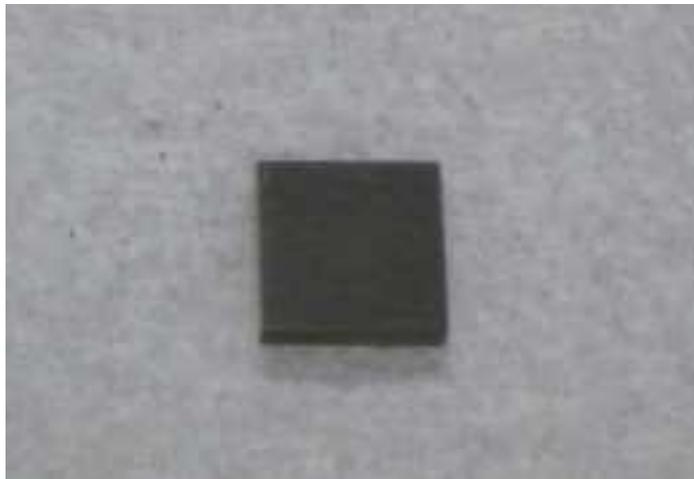


図 3.1.1-15 材料浸漬試験後の試験片の外観

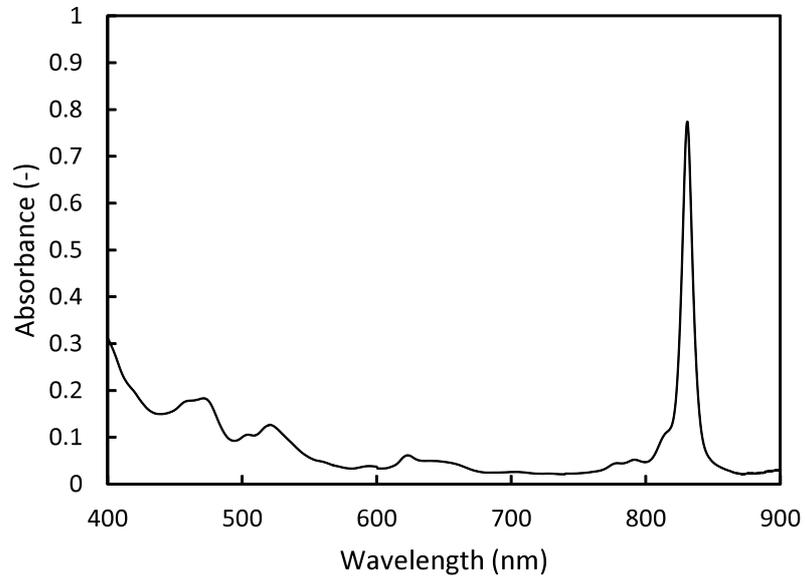


図 3. 1. 1-16 材料浸漬試験後の Pu 硝酸溶液の吸光スペクトル

③ SCC 発生と変色皮膜成長との関係及び変色皮膜の生成条件確認試験

SCC 発生と変色皮膜の生成との関係を確認するため、静的分極法による変色皮膜発生電位の硝酸依存性を検討した。この試験により得られた変色皮膜発生電位を基準に、腐食電位制御下での引張試験における電位条件を決定した。

また、変色皮膜発生電位とそれよりも卑な電位において生成する不働態皮膜との構造の差を検討するため、それぞれの電位条件において定電位腐食試験を実施し生成した皮膜の構造を XPS により解析を実施した。

(1) 静的分極法による変色皮膜発生電位の硝酸依存性の検討

a. 試験方法

ジルコニウムにおける変色皮膜発生電位の硝酸濃度依存性を検討するため、静的分極法を用い、所定の保持電位における電流密度を測定した。硝酸濃度は 1, 3, 7 および 11mol/L とした。試験温度は各硝酸濃度における沸点とした。ジルコニウムの試験片形状は $\phi 20 \times 5 \text{mm}$ の円盤状とし、表面を #1200 まで研磨して試験に供した。

電気化学試験セルは、5 個口の蓋を有する 500mL のセパラブルフラスコを用いた。蓋の各口は沸騰硝酸の蒸発を防止するため SPC 摺り合わせとした。蓋の各口には、試験片、熱電対、白金対極、銀塩化銀参照電極 (SSE)、およびコンデンサを接続した。セパラブルフラスコ中の硝酸溶液は、マントルヒーターおよびホットプレート付きのマグネチックスターラーを用い、攪拌とともに加熱した。図 3. 1. 1-17 に試験装置外観と模式図を示す。

静的分極法の試験条件は、各沸騰硝酸中における自然浸漬電位より約 0.1V 貴な電位を最初の保持電位に設定して試験を開始し、1 ステップにおける保持時間は 60 秒、および次ステップへの電位増加量を 0.01V とし、最大 2.0V までの保持電位で行った。平成 27 年度に実施した動電位分極測定結果から、変色皮膜が発生すると電流値が増加することが明らかとなっている。そのため、変色皮膜が発生する電位以下では不働態皮膜を維持する一定の電流密度が見られるが、電位を増加し変色皮膜が発生する電位以上では変色皮膜の生成に伴う電流密度の増加がみられると考えられる。この電流密度の増加が見られた最も低い保持電位を変色皮膜発生の上きい値と評価することとした。またこの上きい値の電位を電位制御定荷重引張試験における試験電位の基準とした。

ジルコニウムの変色皮膜および不働態皮膜の構造を解析するため、定電位腐食試験を実施した試験片表面に生成した皮膜について X 線光電子分光 (XPS) 解析を実施した。定電位腐食試験における硝酸濃度は 3 および 7mol/L とした。試験温度は各硝酸濃度における沸点とした。試験片形状および試験装置は静的分極法と同じものを用いた。定電位腐食試験条件は、3mol/L 硝酸について 1.42 および 1.46V とし、7mol/L 硝酸について 1.32 および

1.36V とした。XPS 解析には、Zr3d ピークおよび O1s ピークを用い、ピーク強度の高さおよび酸素の結合状態毎のピーク面積比を比較した。

b. 試験結果

静的分極法により得られた各保持電位における電流の時間変化を、図 3.1.1-18 から 20 に示す。いずれの硝酸濃度においても、保持電位を変化させることにより、時間とともに電流値が増加する場合と不変な場合が見られた。時間経過とともに電流値が増加する場合には、電流値の増分は不働態の保持に加えて変色皮膜の生成反応により消費された電流に相当すると考えられる。そのため、電流値が増加した保持電位条件の中で最も低い電位を本報告では変色皮膜発生電位であると評価した。

以上の結果より、沸騰している各硝酸濃度における変色皮膜発生電位は、3, 7 および 11mol/L において、それぞれ 1.46, 1.36 および 1.32V とそれぞれ評価した。

以上の試験結果得られた変色皮膜発生電位を用い、定電位腐食試験を行い、試験片表面に生成した皮膜について X 線光電子分光 (XPS) 解析を実施した。

XPS 測定により得られた Z3d ピークおよび O1s のピークをそれぞれ図 3.1.1-21 および 22 に示す。これらの測定結果より、Z3d ピークではジルコニウム-酸素結合を示すピークが測定され、O1s ピークからは、530eV の酸素-ジルコニウム結合によるピークの他に、531.7eV の酸素-水素結合によるピークの影響と考えられる高エネルギー側へのピーク裾野の広がりが測定された。この酸素-水素結合のピークは、中性溶液におけるジルコニウムの腐食電位と XPS ピーク測定の報告^(参 3.1.1-7)において、水酸化ジルコニウムの存在を示すものとされている。従って、硝酸中で生成した皮膜中にも水酸化ジルコニウムが存在していると考えられる。この水酸化ジルコニウムは酸性水溶液中におけるジルコニウム不働態皮膜の主成分と報告されていることから^(参 3.1.1-8)、本試験により得られた XPS ピークは妥当な結果であると考えられる。

各硝酸濃度における酸素-金属結合を示すピークを変色皮膜発生電位で生成した皮膜とより卑な電位で生成した不働態皮膜とで比較すると、ピーク強度は変色皮膜発生電位で生成した皮膜の方が高くなっていることが明らかになった。また、測定した O1s ピークから酸素-ジルコニウム結合ピークと酸素-水素ピークとを分離した結果を図 3.1.1-23 から 26 に示す。またこれらの分析結果より得られた変色皮膜発生電位前後における酸素-ジルコニウム結合ピークと酸素-水素結合ピークの変化を図 3.1.1-27 に示す。これらの解析結果より、変色皮膜の生成により酸素-水素結合ピークの減少、すなわち水酸化皮膜の減少と酸素-ジルコニウム結合ピークの増加、つまり酸化物の増加が示唆されていると考えられる。

参考文献

- (参 3.1.1-7) P. Meisterjahn, H. Hoppe, and J. Schultze, "Electrochemical and XPS measurements on thin oxide films on zirconium," J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem., vol. 217, no. 1, pp. 159-185, Jan. 1987.
- (参 3.1.1-8) C. A. Hampel, "Corrosion Resistance of Titanium, Zirconium and Tantalum Used for Chemical Equipment," Corrosion, vol. 17, no. 10, pp. 9-17, Oct. 1961.

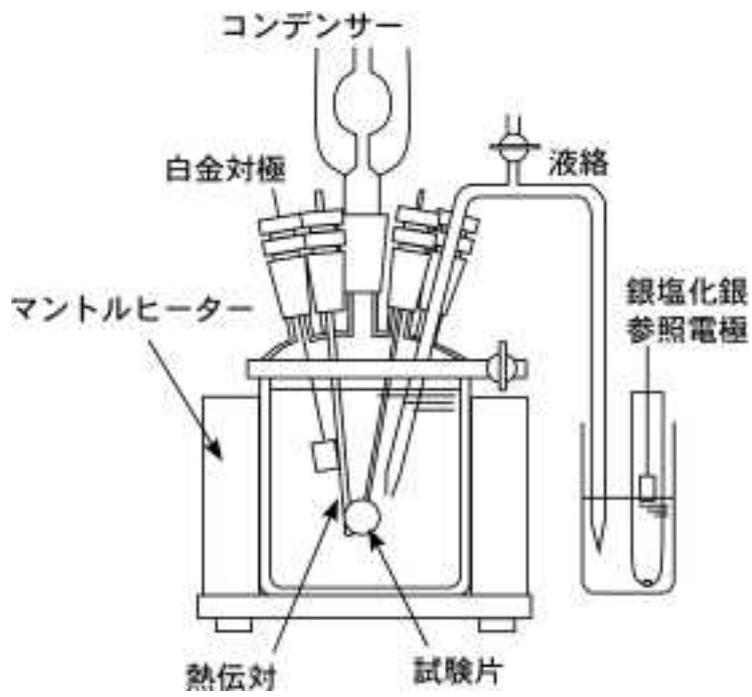


図 3. 1. 1-17 電気化学試験装置外観およびその模式図

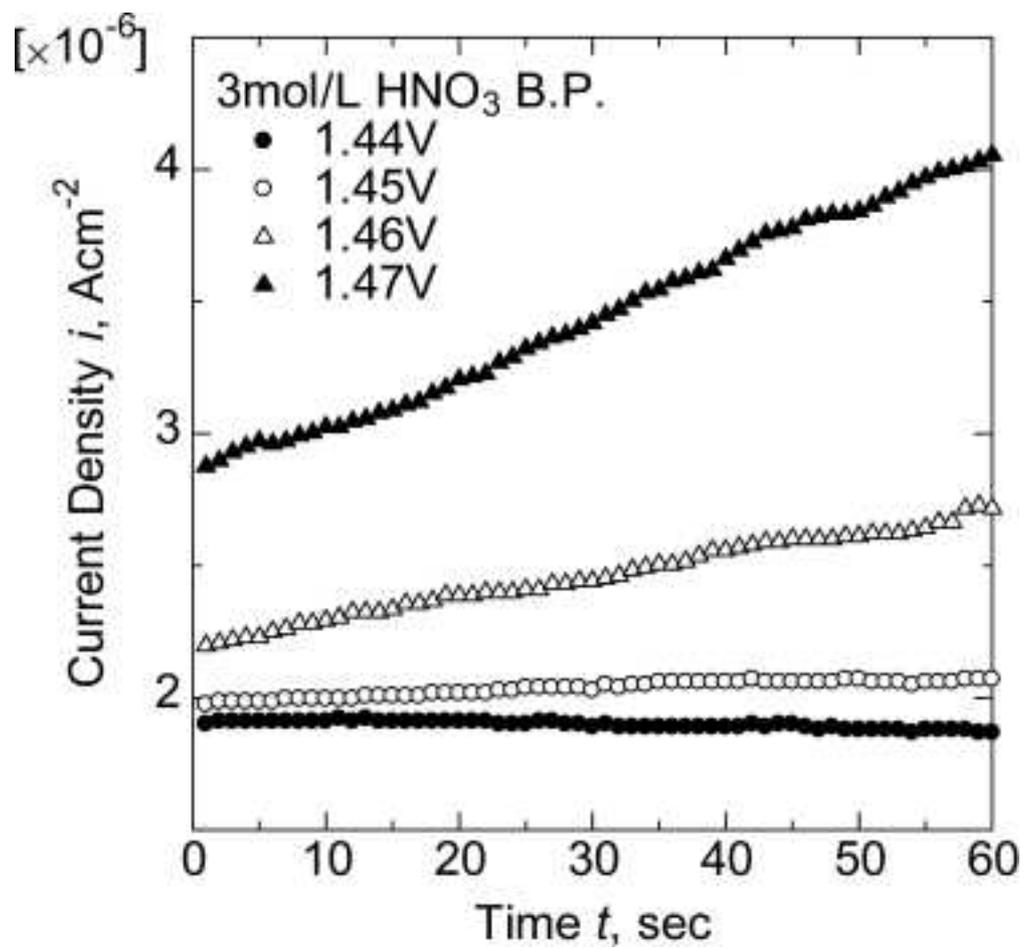


図 3.1.1-18 静的分極法により得られた電流の時間変化 (3mol/L)

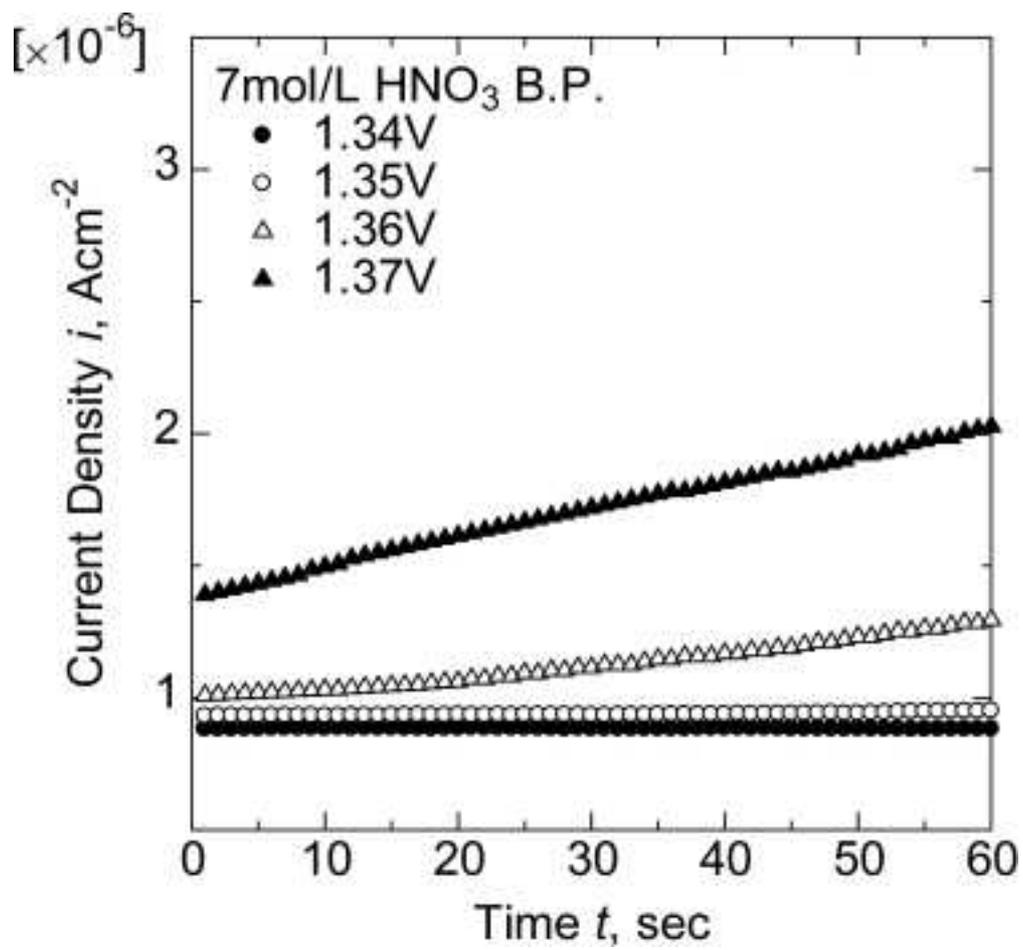


図 3.1.1-19 静的分極法により得られた電流の時間変化 (7mol/L)

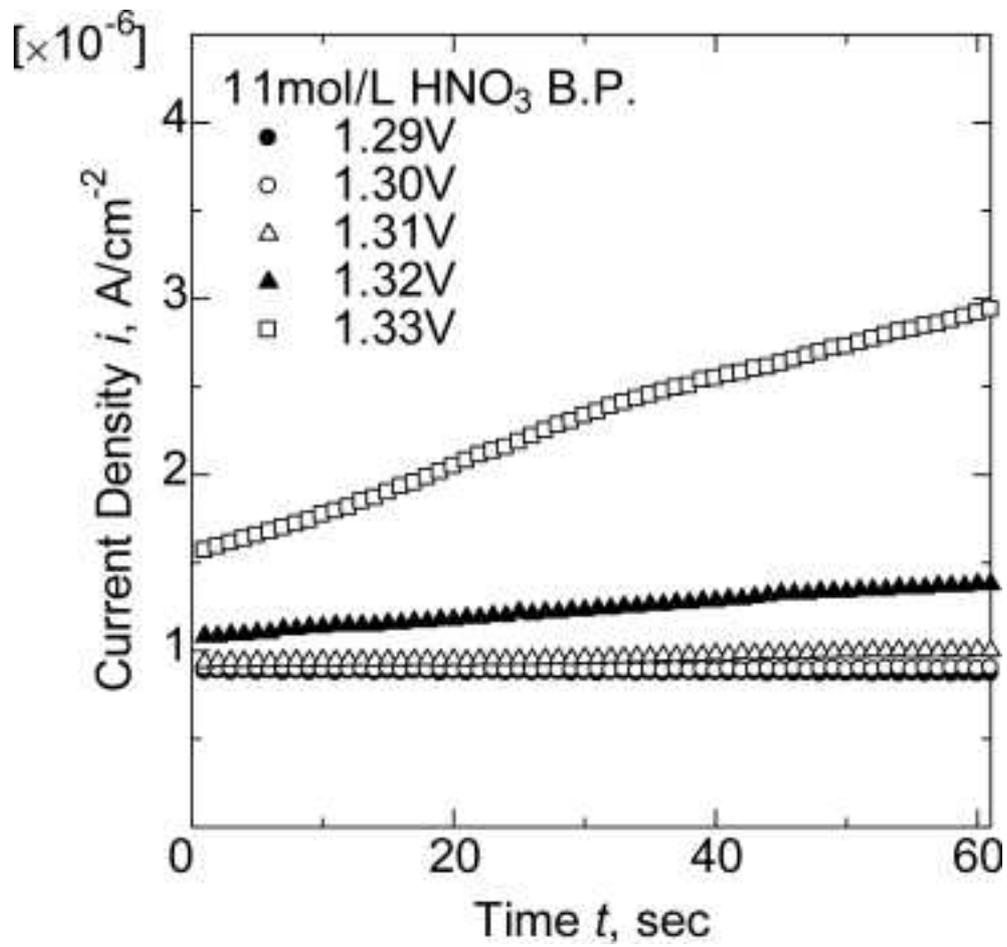


図 3.1.1-20 静的分極法により得られた電流の時間変化 (11mol/L)

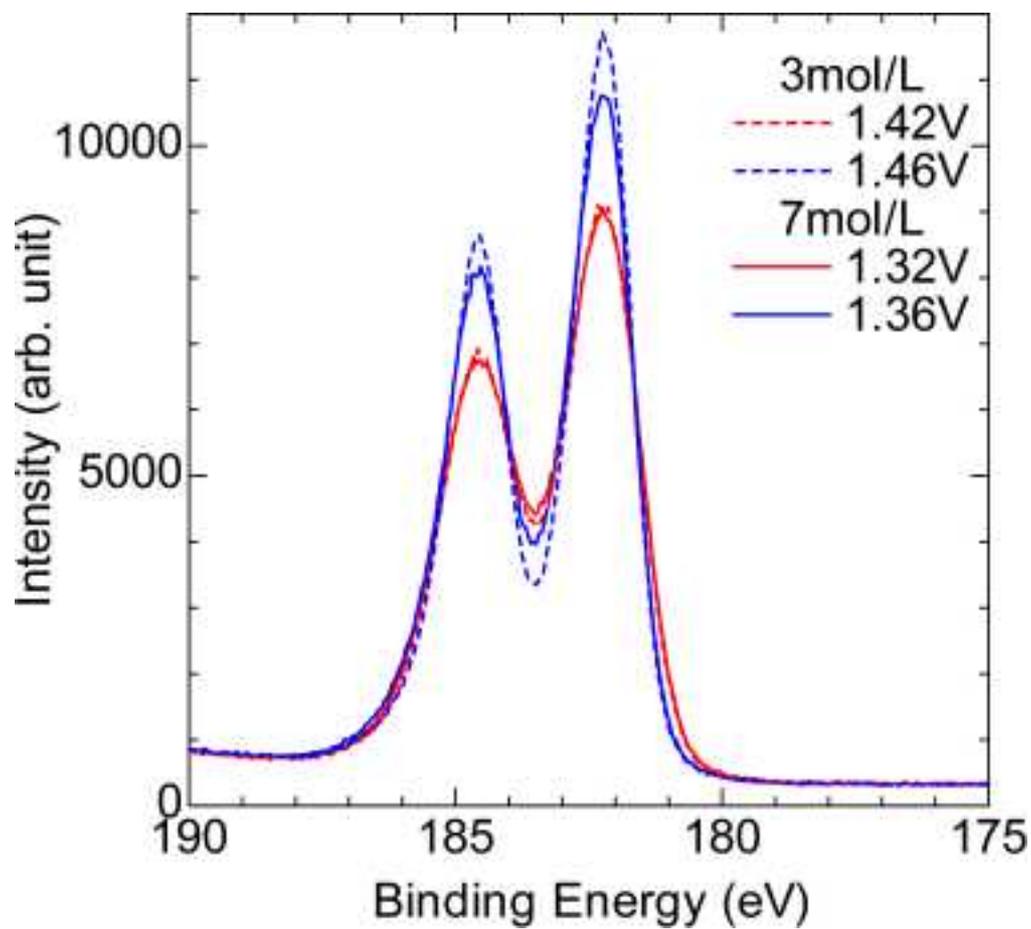


図 3.1.1-21 XPS 測定により得られた Z3d ピーク

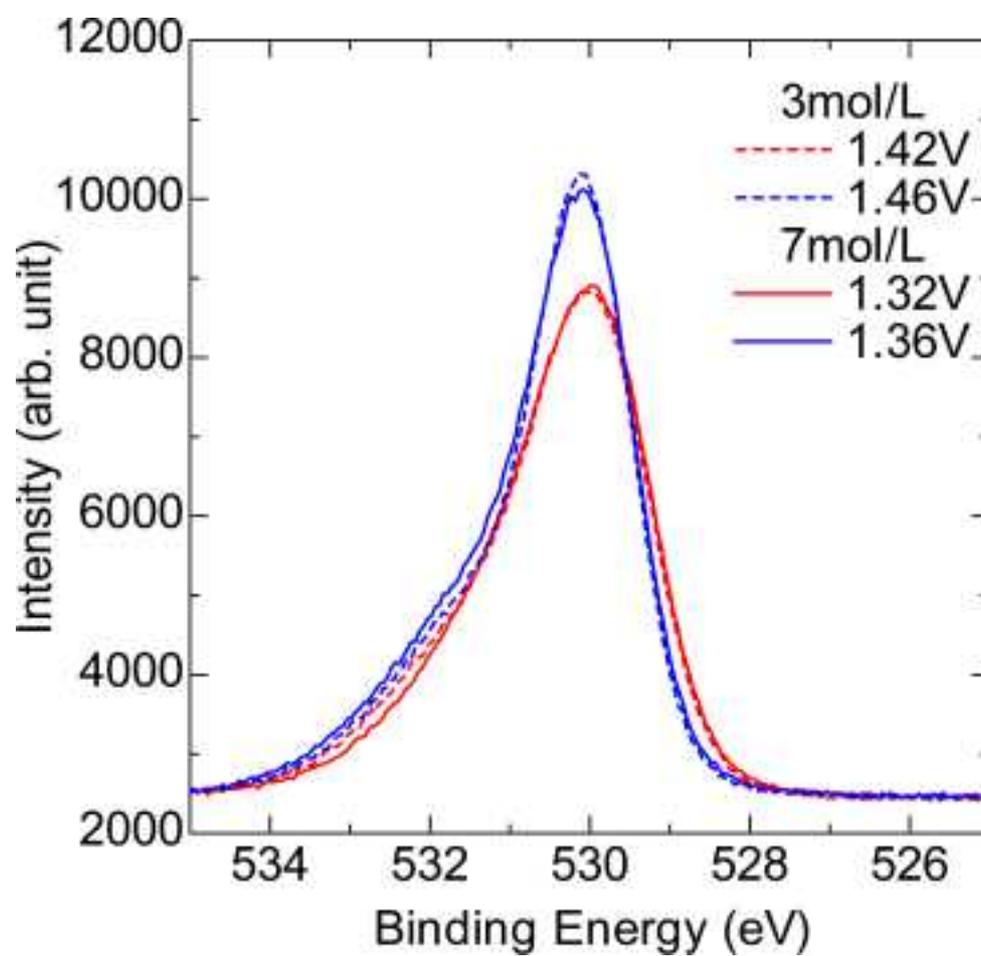


図 3. 1. 1-22 XPS 測定により得られた O1s ピーク

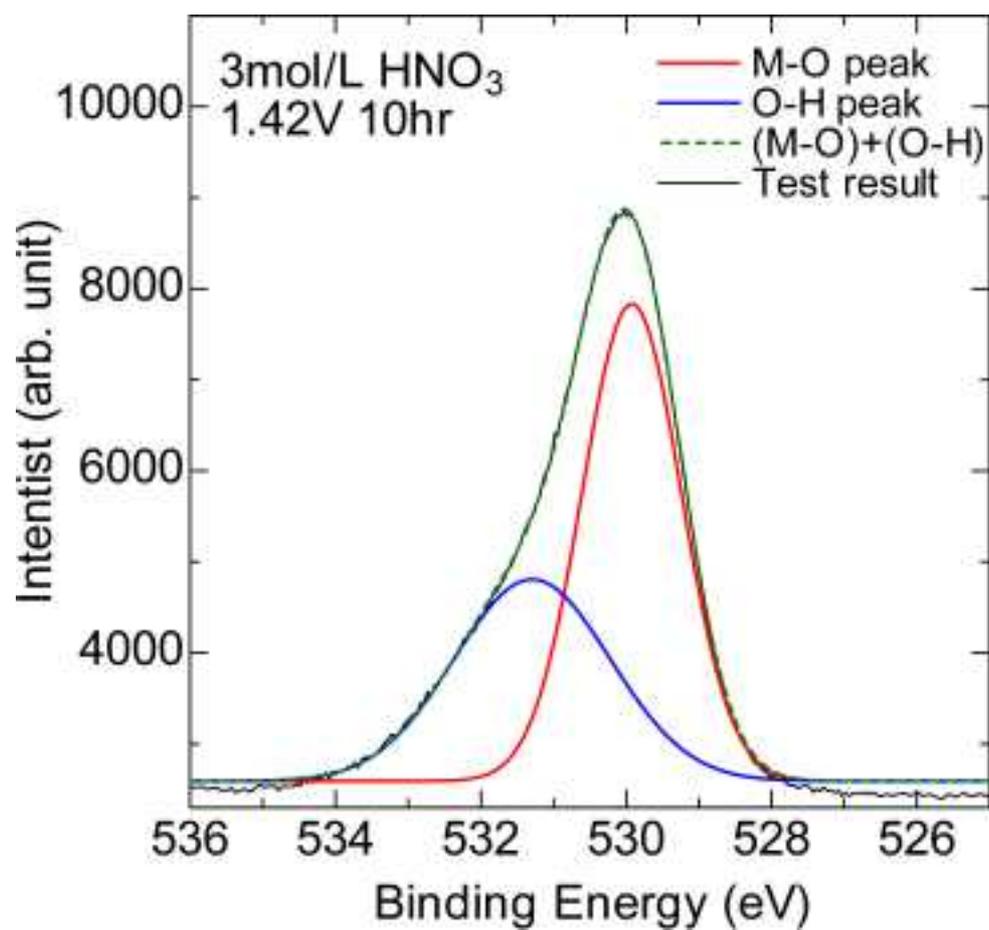


図 3.1.1-23 O1s ピーク分離結果 (3mol/L 1.42V vs. SSE)

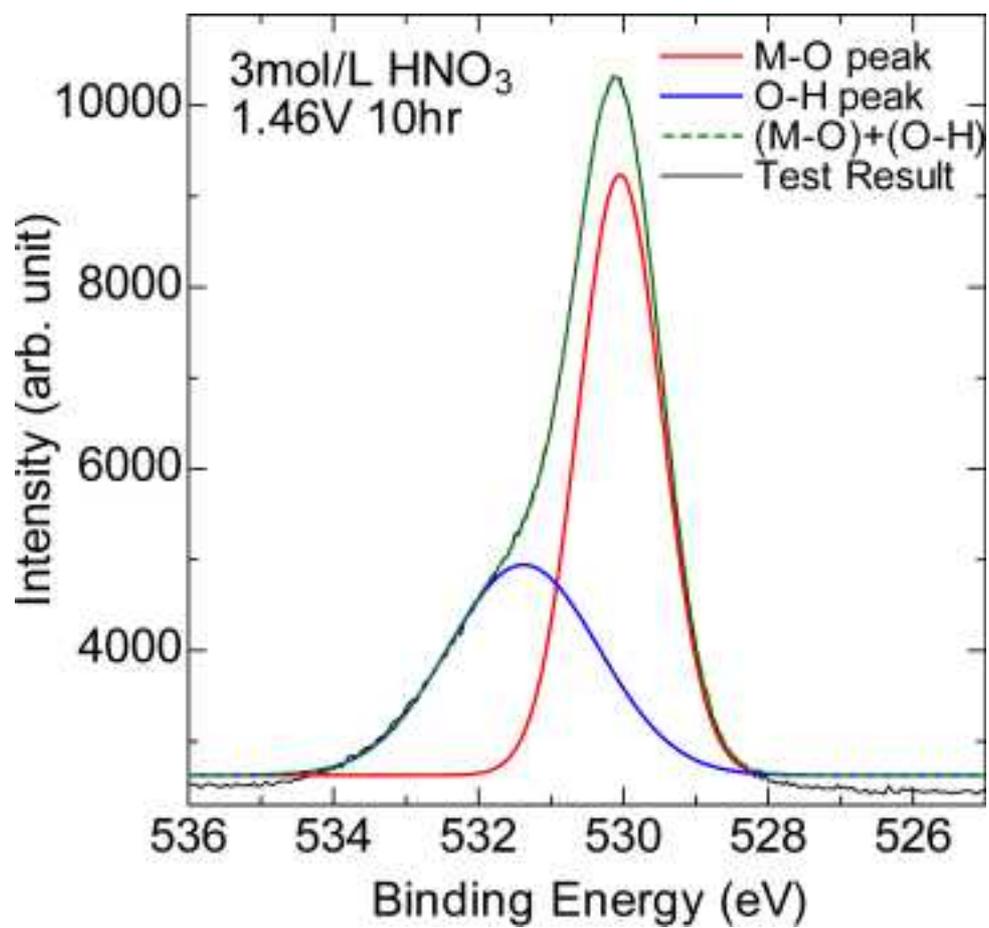


図 3.1.1-24 O1s ピーク分離結果 (3mol/L 1.46V vs. SSE)

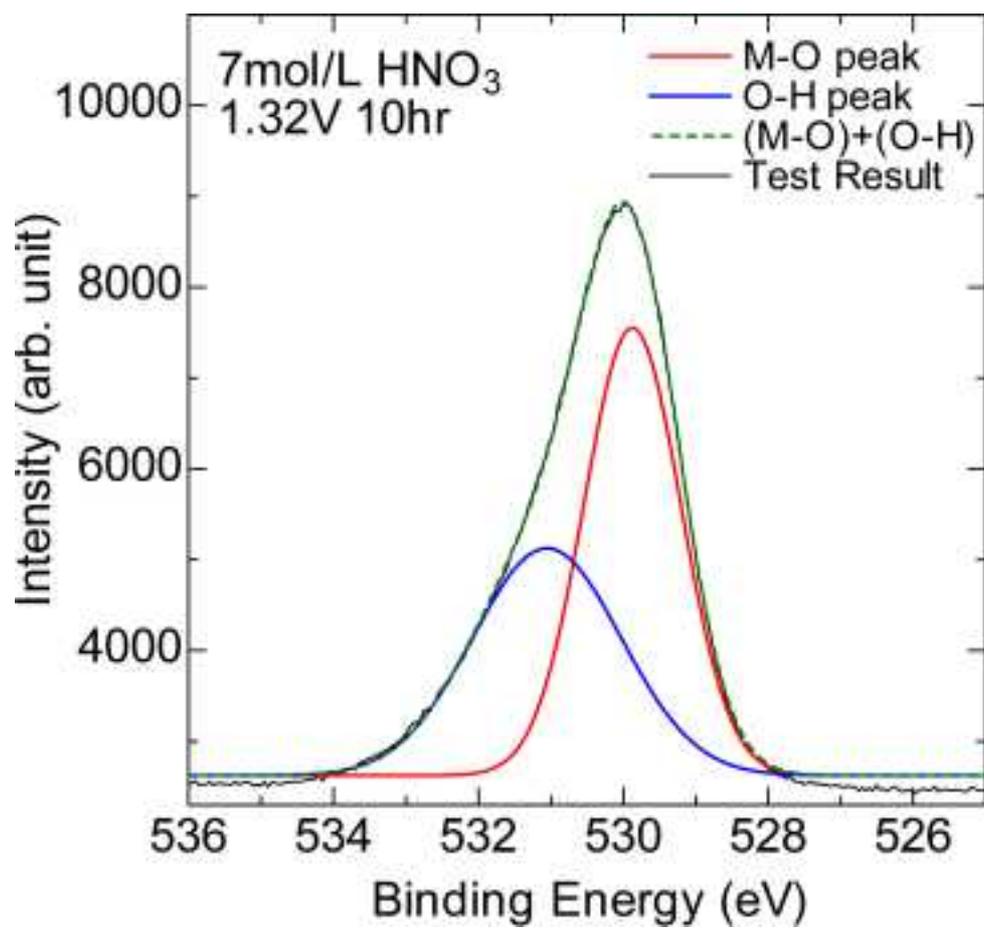


図 3.1.1-25 O1s ピーク分離結果 (7mol/L 1.32V vs. SSE)

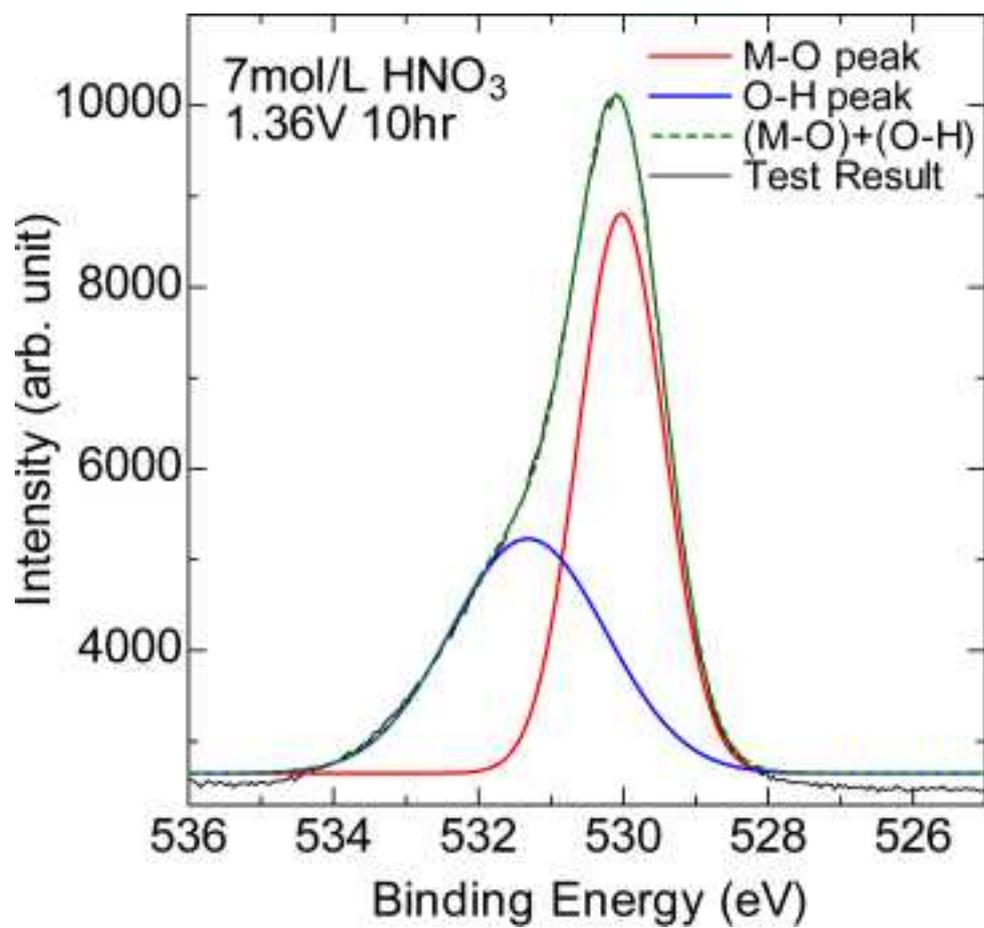


図 3.1.1-26 O1s ピーク分離結果 (7mol/L 1.36V vs. SSE)

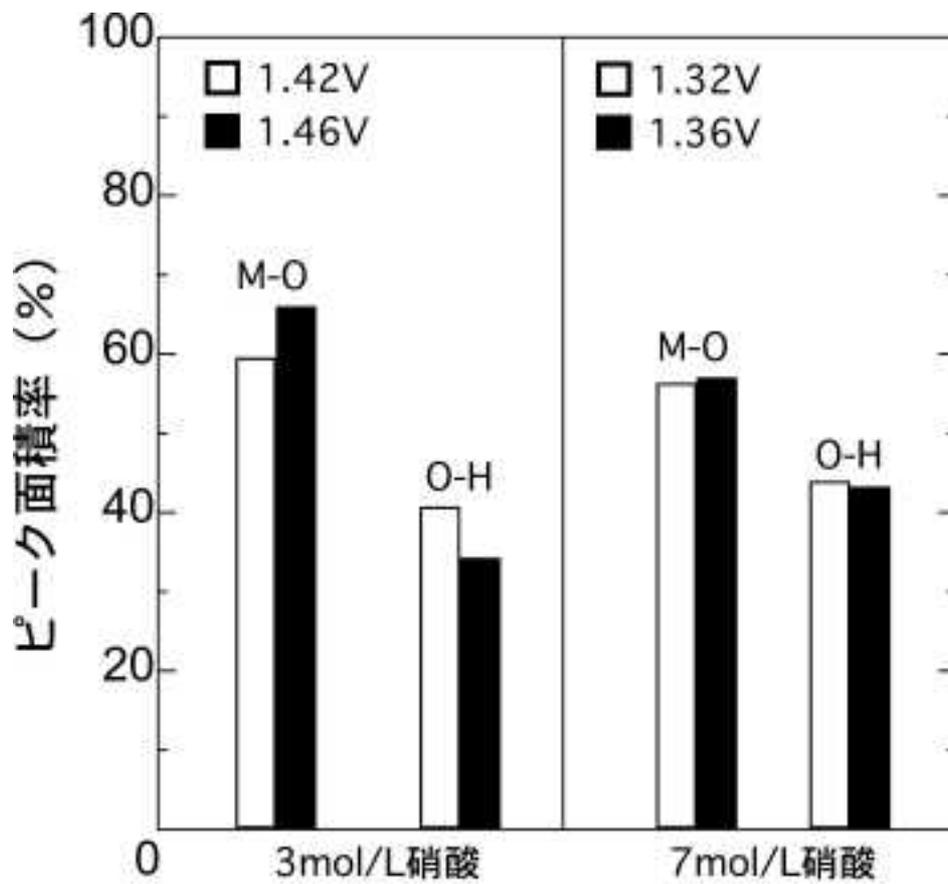


図 3.1.1-27 M-O および O-H ピーク面積の試験電位における比較結果

3.1.2. 実液模擬環境下低ひずみ速度引張試験

ジルコニウムのプルトニウム濃縮缶環境における応力腐食割れ (SCC) 発生条件を明らかにするため、実液模擬環境下低ひずみ速度引張試験として、ジルコニウムの腐食電位を制御した沸騰硝酸中における定荷重引張試験を実施した。平成 27 年度は主として硝酸濃度を変化させ、SCC 発生電位の変化を検討した。

また、ジルコニウムの硝酸中における SCC 機構の解明のため、硝酸以外の酸を用いたジルコニウムのアノード分極曲線を取得し、硝酸での結果との違いを検討した。

① 沸騰硝酸中における定荷重引張試験

a. 試験方法

硝酸濃度をパラメータとした沸騰硝酸中における、Zr の腐食電位および荷重を制御した定荷重引張試験を、平成 25 年度に整備した低ひずみ速度引張試験装置を用い実施した。供試材は、工業用純ジルコニウム圧延板 (ASTM R60702 B551) を用い、硝酸濃度は 3, 7 および 11 mol/L とし、試験温度は沸点で実施した。試験応力は 200 MPa とし、試験電位は 3.1.1 節の静的分極法により得られた変色皮膜発生電位を中心とした電位を選択した。定荷重引張試験に用いた各硝酸濃度における腐食電位条件を表 3.1.2-1 に示す。試験繰り返し数は各試験条件について 3 回で実施した。供試材の化学分析値を表 3.1.2-2 に、試験片形状を図 3.1.2-1 に示す。また、使用した定ひずみ速度引張試験装置を写真 3.1.2-1 に示す。

定荷重引張試験では、試験中の変位および破断時間を取得するとともに、試験後の試験片について破断面を走査型電子顕微鏡 (SEM) にて観察した。

b. 試験結果

腐食電位制御下での定荷重引張試験により得られた時間-変位曲線を図 3.1.2-2 (a) から (e) に示す。また、これらの時間-変位曲線より得られた各硝酸濃度における破断時間と試験電位との関係を図 3.1.2-3~5 に示す。白抜きのシンボルで示した結果は、引張試験期間において試験片の破断がみられなかったものである。一方、黒塗りのシンボルは定荷重引張試験により試験片が破断したものである。

定荷重引張試験により破断した試験片について、破断面の SEM 観察写真を硝酸濃度 3、7 および 11mol/L についてそれぞれ図 3.1.2-6 (a) から (c) に示す。いずれの硝酸濃度および試験電位においても、破断面は全面が粒内型のぜい性破面を呈していた。また、いずれの試験条件においても、粒内型のぜい性破面は凹凸の大きな破面と平坦な破面とが観察されたが、本試験研究の条件では硝酸濃度および試験電位による明確な変化は得られなかった。

これらの試験結果より、静的分極法にて得られた変色皮膜発生電位以上の試験電位では

全ての試験片で SCC が発生する一方で、変色皮膜発生電位より卑な試験電位では SCC が発生しないことが示された。また、この結果は静的分極法による変色皮膜発生電位の評価が妥当である事も示すものであると考えられる。

以上の試験結果より得られた SCC 発生電位と硝酸濃度との関係をプロットした物を図 3.1.2-7 に示す。黒塗りのシンボルは SCC が発生試験条件で、白抜きシンボルは SCC が発生しない条件である。また、同図には過去の研究で報告^(参 3.1.2-1)されたジルコニウムの実燃料硝酸溶液中における腐食電位と今年度の試験研究で得られた各硝酸濃度における Pu 溶液中におけるジルコニウムの腐食電位範囲を併せて示している。この図より、ジルコニウムが沸騰硝酸中で SCC を生じる腐食電位と実燃料あるいは Pu の硝酸溶液中におけるジルコニウムの腐食電位との間には、0.5~0.6V vs. SSE 程度の差があることが明らかになった。

参考文献

- (参 3.1.2-1) P. Fauvet and G. Pinard Legry, EUROCORR92, SECN/14157, Espoo, Finland, (1992).

② 硝酸以外の酸を用いたジルコニウムのアノード分極測定

硝酸中におけるジルコニウムの不働態破壊電位が硝酸濃度に依存性して卑な電位にシフトする原因はまだ明らかにされておらず、硝酸濃度を变化させた検討では、硝酸根濃度とともに溶液 pH も変化するため、要因を切り分けた検討が必要である。

そのため、硫酸を用いて pH をほぼ一定にした溶液中において硝酸ナトリウムを添加した溶液中におけるジルコニウムのアノード分極測定を実施した。

a. 試験方法

供試材は工業用純ジルコニウム圧延板 (ASTM R60702 B551) を用いた。試験片形状は ϕ 15mmx5mm の円板とした。電気化学測定装置は、3.1.1(1)で述べた定電位分極測定を同じ装置を用いた。試験溶液は、0.5mol/L 硫酸水溶液に硝酸ナトリウムをそれぞれ、0、0.1、0.5、1 および 7mol/L 添加した物を用いた。試験温度は沸点 (約 101~105°C) とした。これらの水溶液の沸点近傍における pH は、OLI Analyzer 9.2 の計算値から約 0.5 である。

アノード分極測定は、試験片を浸漬し試験溶液が沸騰後 3 時間経過した時点における自然浸漬電位より 0.1V 卑な電位より開始した。電位の掃印は、+20mV/min の速度で行った。アノード分極測定は、掃印電位が対銀塩化銀参照電極に対して 10V に達するか、測定される電流密度が 1mAcm^{-2} に達した時点で終了した。

b. 試験結果

アノード分極測定により得られた、ジルコニウムの硫酸中アノード分極曲線を図 3.1.2-8 に示す。図から明らかのように、0.5mol/L 硫酸水溶液中では不働態の破壊を示す測定電流の増加はみられず、電流値が約 10^{-6}Acm^{-2} とほぼ一定であるのに対し、0.1mol/L 硝酸ナトリウムを添加すると、8V 近傍で電流値の増加がみられ不働態の破壊が確認された。この不働態破壊電位は、硝酸ナトリウム濃度の増加とともに卑にシフトした。この不働態破壊電位のシフトは、「平成 26 年度 商用再処理施設の経年変化に関する研究」において報告したジルコニウムの硝酸中における不働態破壊電位の硝酸濃度依存性 (図 3.1.2-9) と同じ特徴を示す。

これらの結果は、ジルコニウムの硝酸根が存在する水溶液中における不働態破壊電位の硝酸根依存性は、pH によらず硝酸根濃度に依存する事を示すものである。また、ジルコニウムの酸性水溶液環境における変色皮膜の生成を伴う不働態の破壊挙動は、硝酸根の存在が不可欠である事も示している。

表 3.1.2-1 定荷重引張試験における腐食電位条件

硝酸濃度 (mol/L)	腐食電位 (V vs. SSE)		
3		1.42	1.46
7	1.34	1.36	1.40
11	1.28	1.32	1.37

表 3.1.2-2 供試材ジルコニウムの化学組成 (wt%)

	C	N	O	H	Fe+Cr	Hf	Zr+Hf
ジルコニウム (分析値)	0.01	0.005	0.13	<0.0003	0.07	1.1	bal.
ASTM B551 R60702 (規格値)	<0.05	<0.025	<0.16	<0.005	<0.2	<4.5	bal.

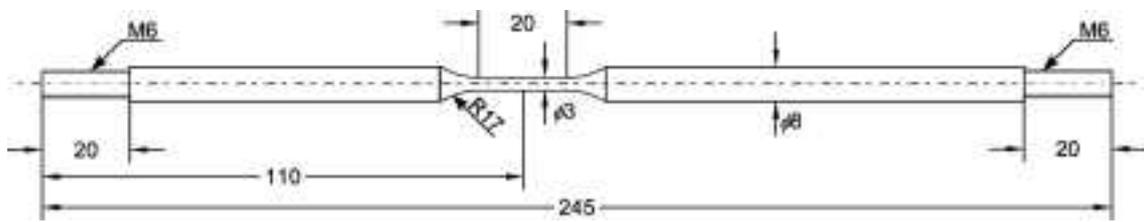


図 3.1.2-1 定荷重引張試験片形状



写真 3.1.2-1 定ひずみ速度引張試験装置外観

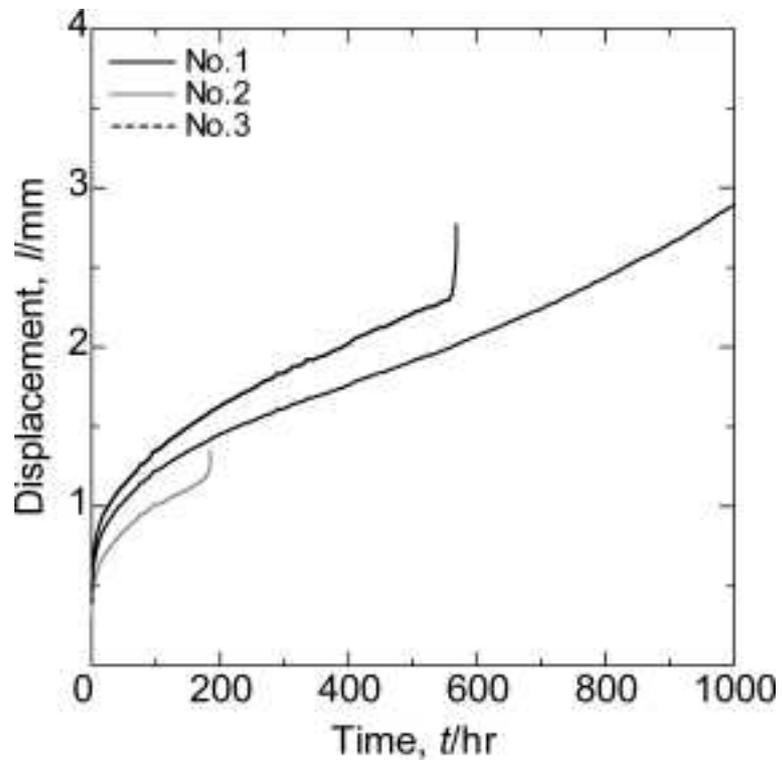


図 3. 1. 2-2(a) 定荷重引張試験結果より得られた時間-変位曲線(3mol/L 1.46V)

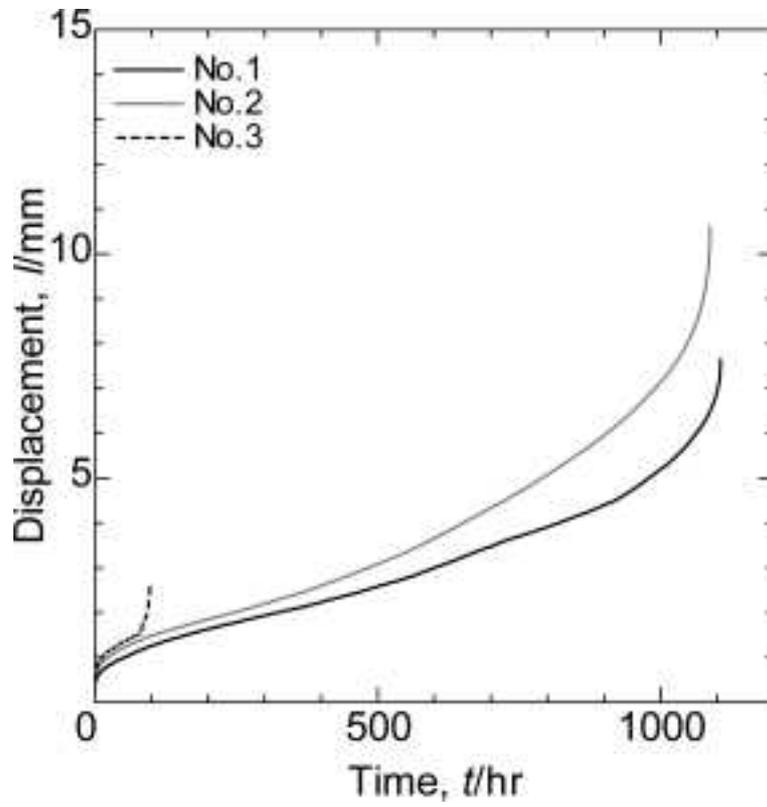


図 3. 1. 2-2(b) 定荷重引張試験結果より得られた時間-変位曲線(7mol/L 1.36V)

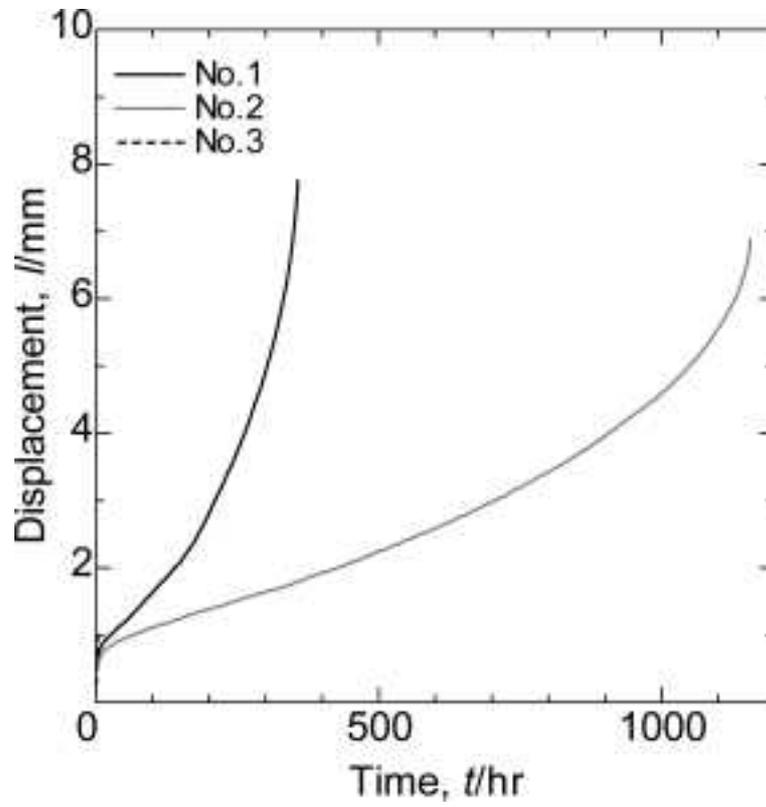


図 3. 1. 2-2(c) 定荷重引張試験結果より得られた時間-変位曲線(7mol/L 1.40V)

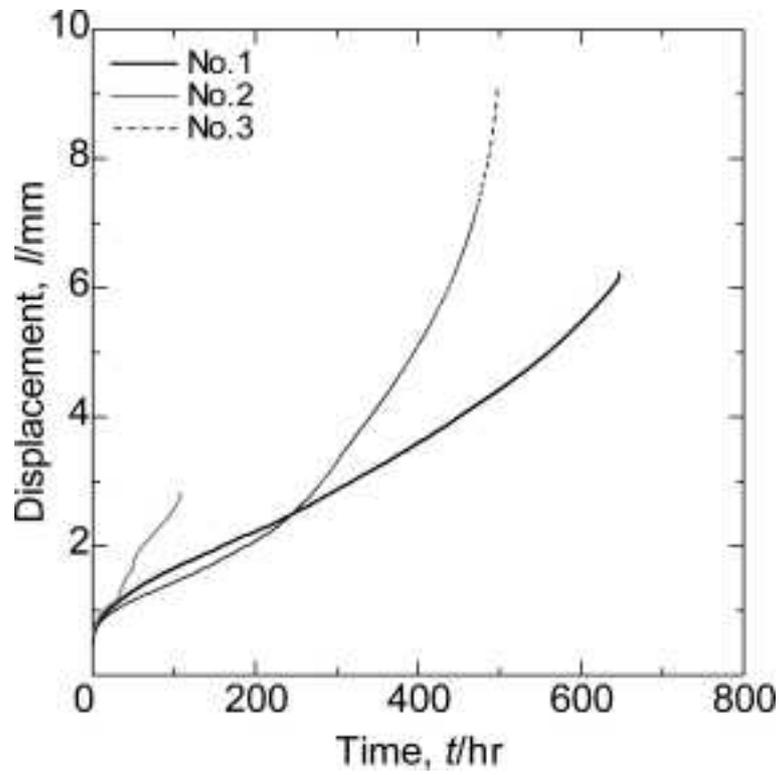


図 3.1. 2-2(d) 定荷重引張試験結果より得られた時間-変位曲線(11mol/L 1.32V)

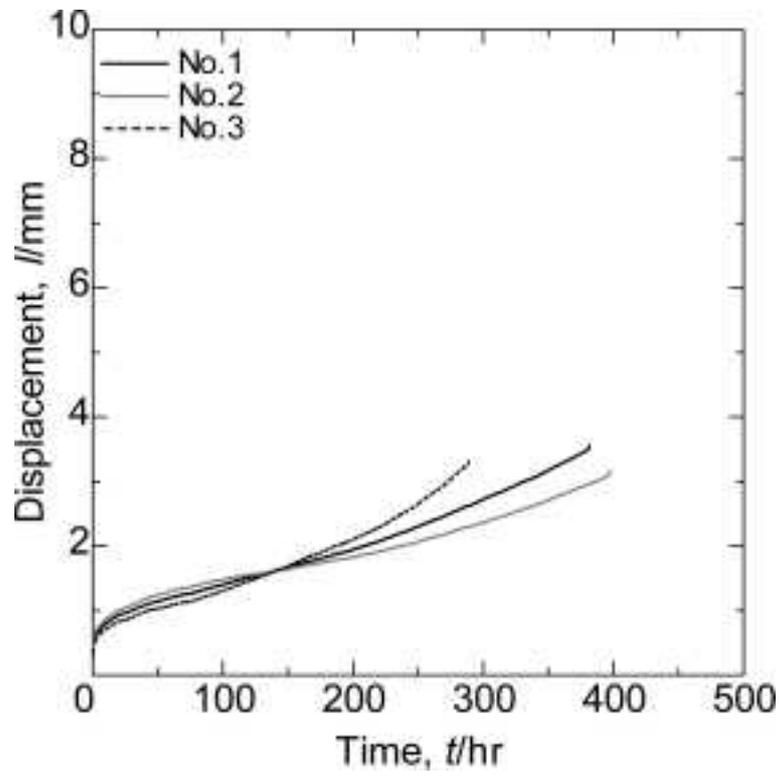


図 3.1.2-2(e) 定荷重引張試験結果より得られた時間-変位曲線(11mol/L 1.37V)

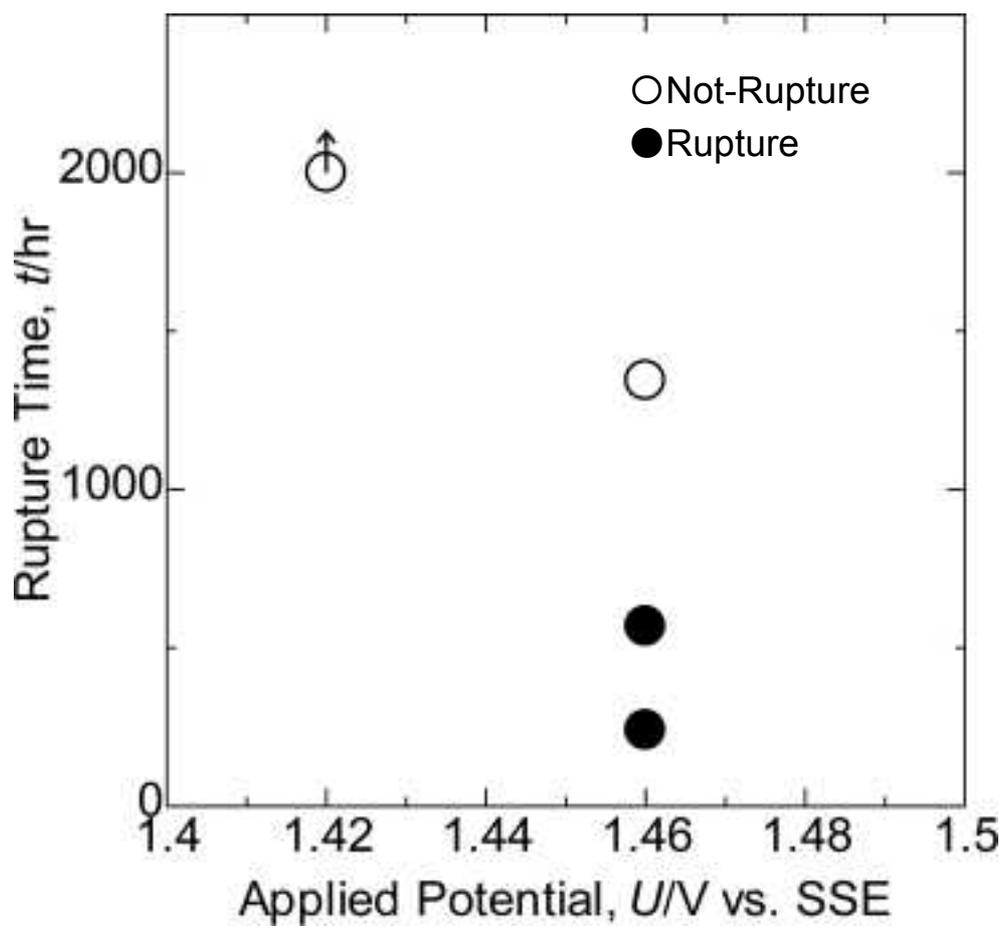


図 3.1.2-3 破断時間の試験電位依存性(3mol/L)

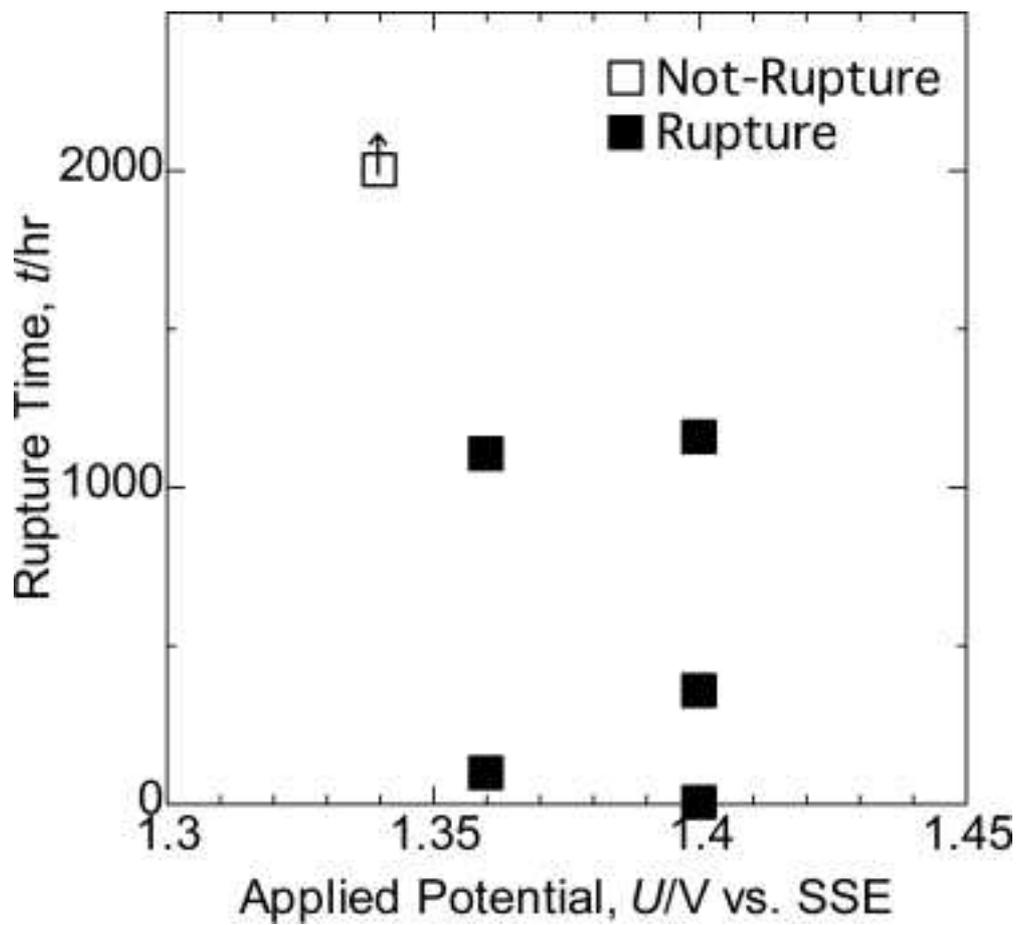


図 3.1.2-4 破断時間の試験電位依存性 (7mol/L)

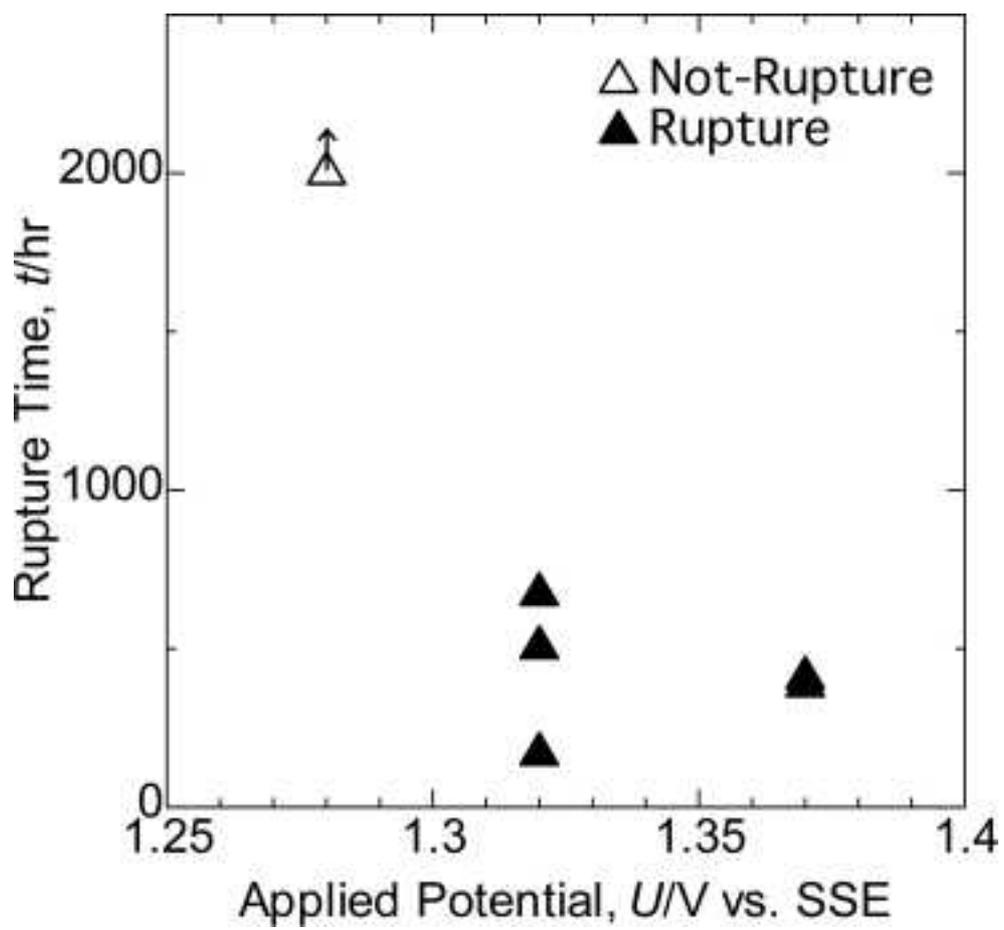


図 3. 1. 2-5 破断時間の試験電位依存性(11mol/L)

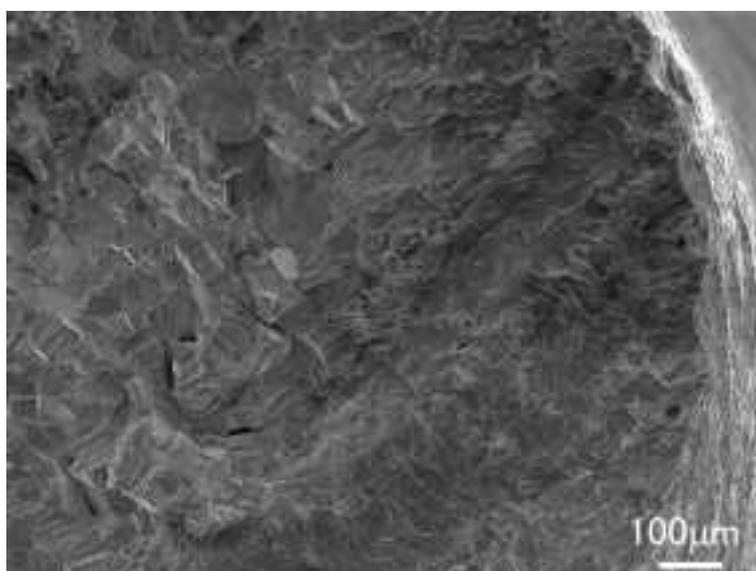
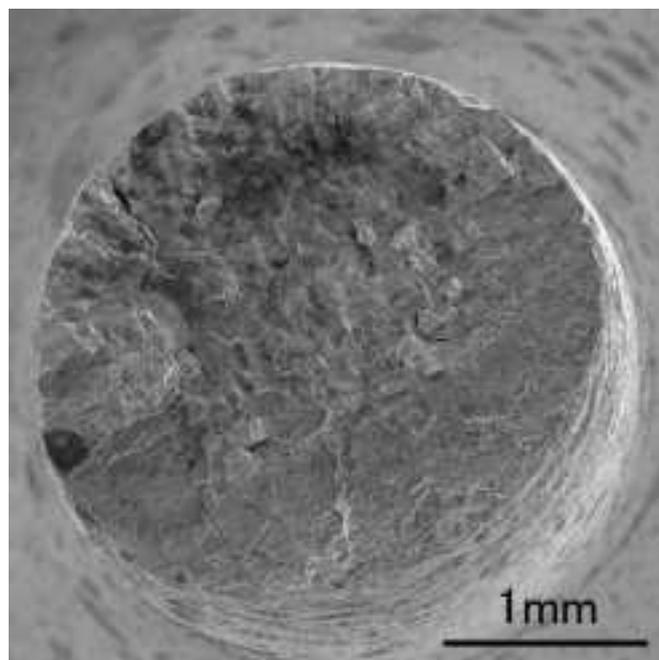


図 3. 1. 2-6(a) 定荷重引張試験後の破断面 SEM 写真(3mol/L 1.46V)

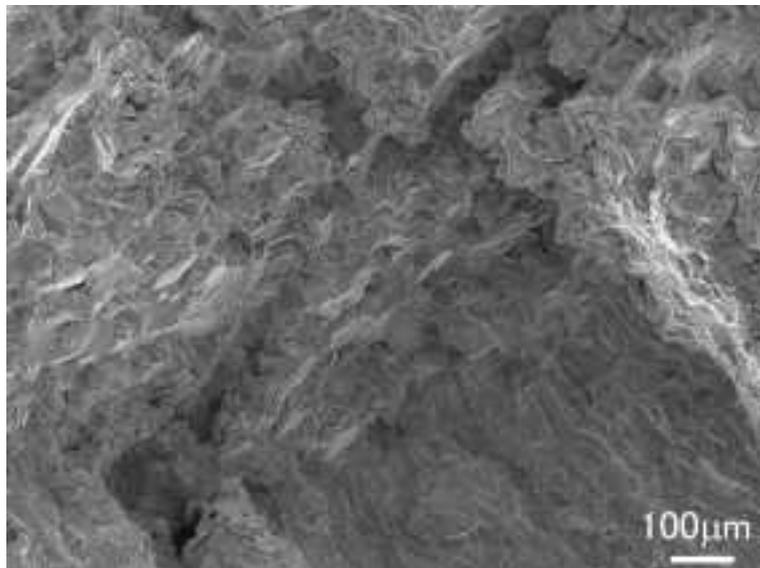
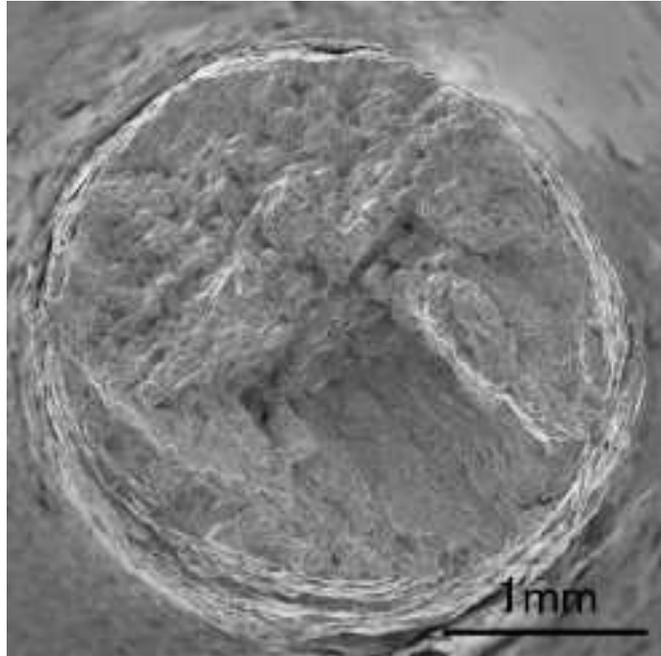


図 3.1.2-6(b) 定荷重引張試験後の破断面 SEM 写真(7mol/L 1.36V)

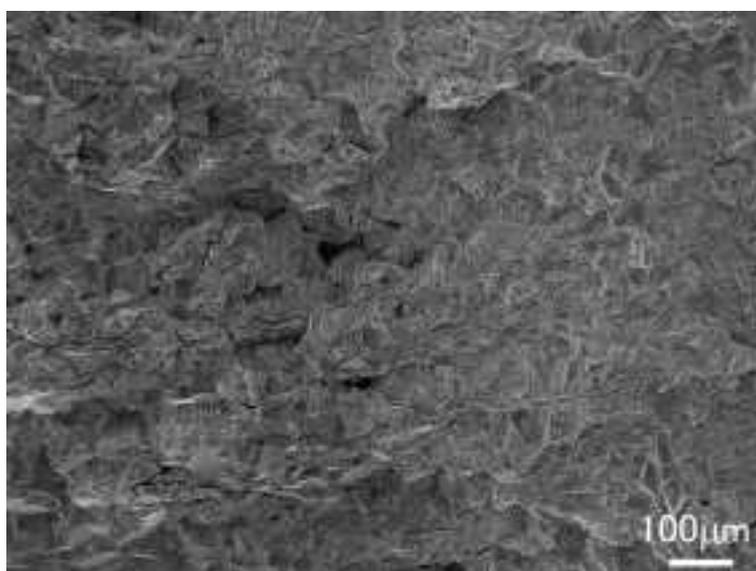
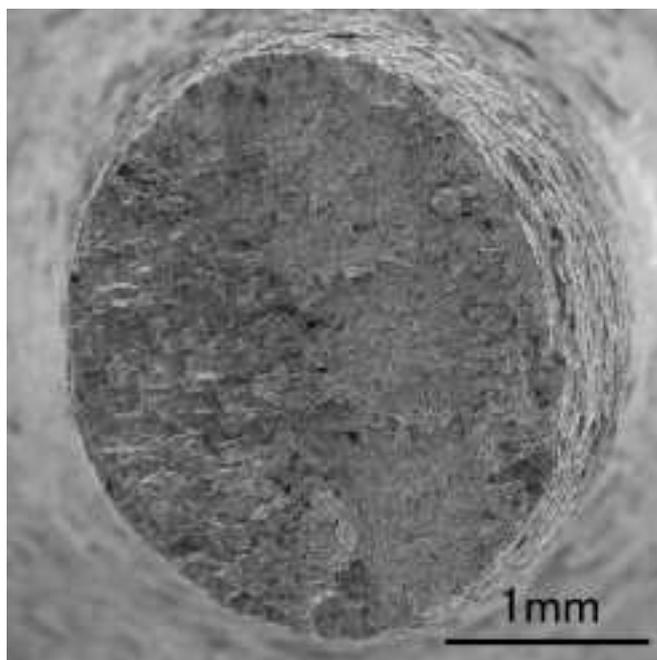


図 3. 1. 2-6(c) 定荷重引張試験後の破断面 SEM 写真(11mol/L 1.32V)

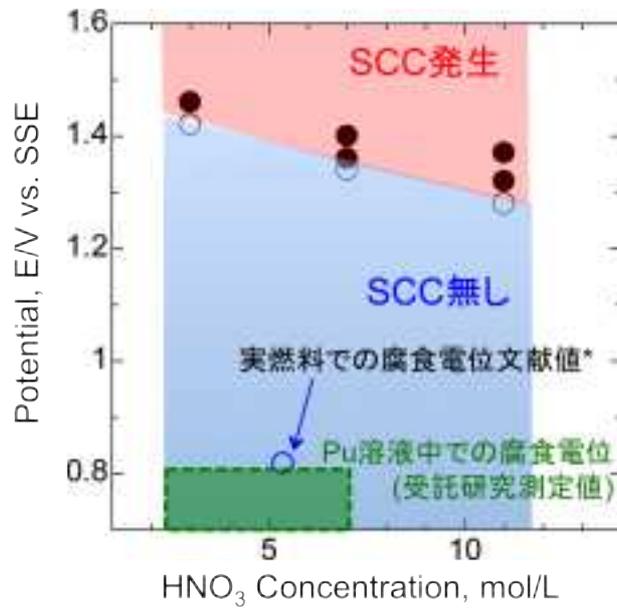


図 3. 1. 2-7 ジルコニウムの沸騰硝酸中 SCC 発生マップ
(文献値 : 参 3. 1. 2-1)

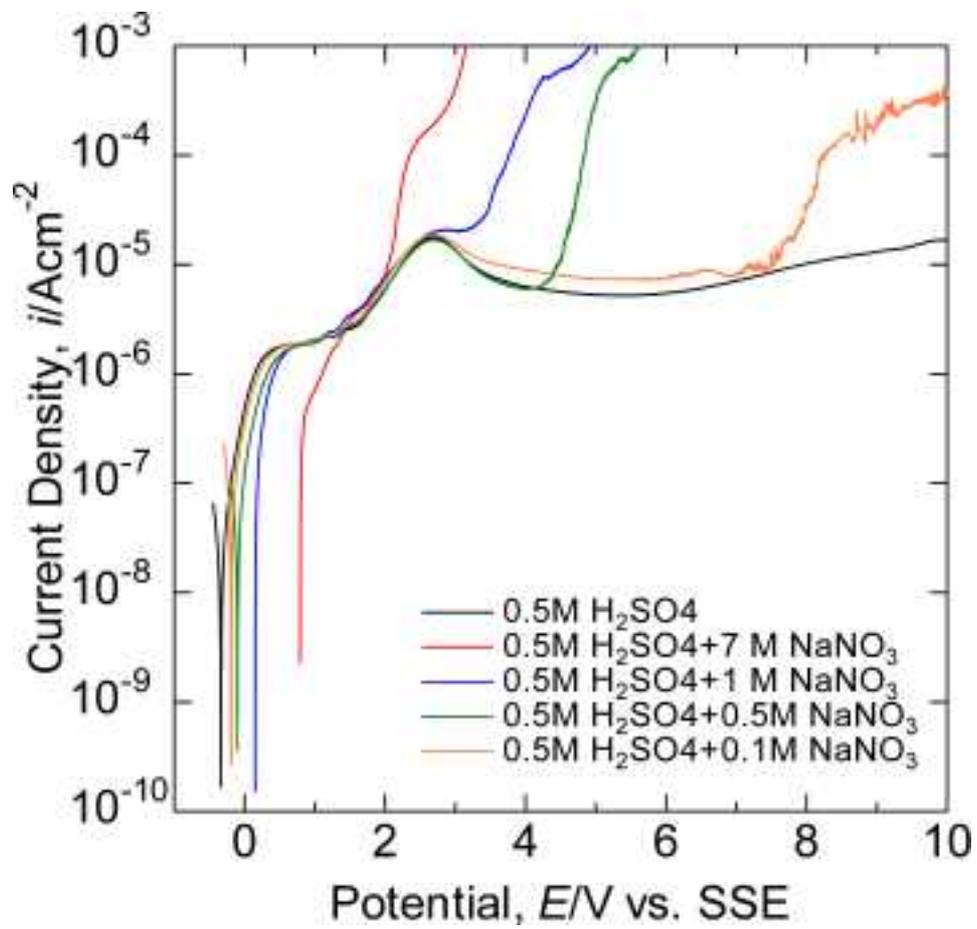


図 3. 1. 2-8 ジルコニウムの硝酸ナトリウム添加硫酸水溶液におけるアノード分極曲線

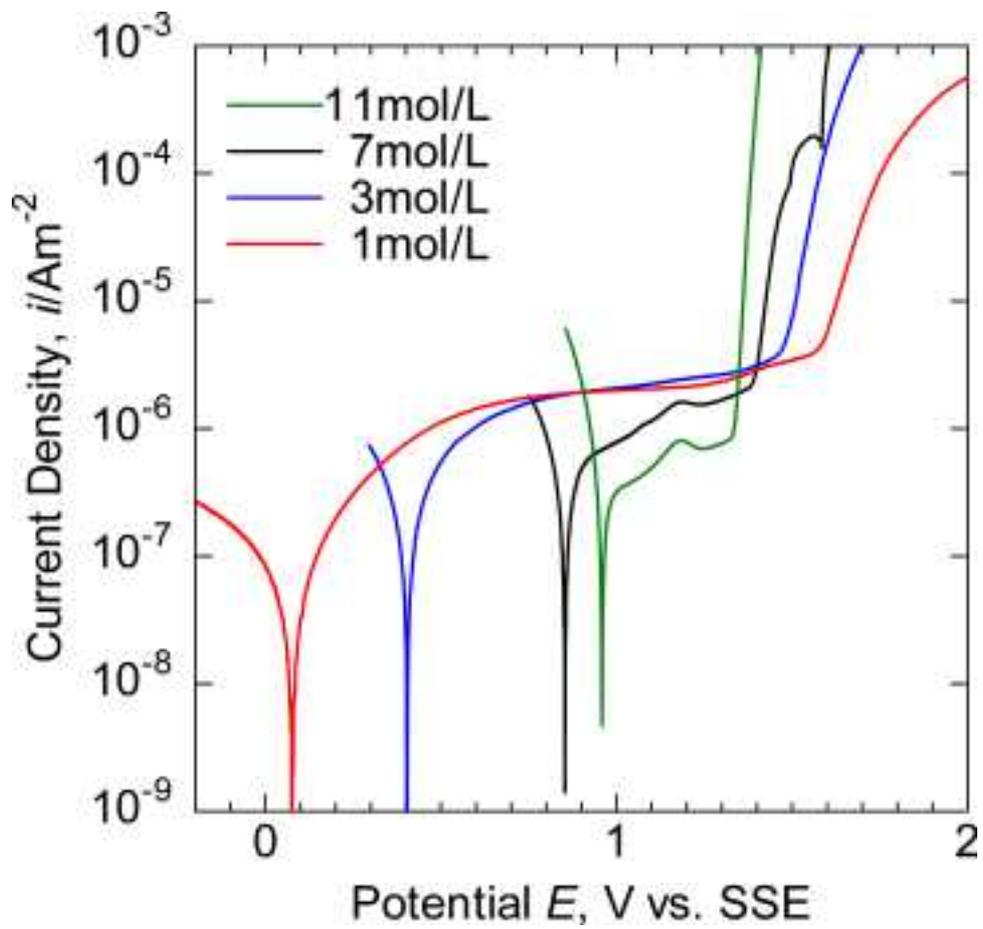


図 3.1.2-9 ジルコニウムの硝酸水溶液中におけるアノード分極曲線

3.2. 異材接合継手の水素ぜい化割れ試験

ジルコニウム／タンタル／ステンレス鋼より構成される異材継手の水素ぜい化割れに関する技術的知見（メカニズム、発生条件（しきい値）、発生部位及び検査方法）を取得することを目的として、硝酸溶液中に置ける水素吸収挙動、水素ぜい化挙動及び水素侵入・拡散挙動に関する試験データを取得するため、異材継手および実機異材接合部界面組成を模擬したタンタル-ジルコニウム合金に対して試験を実施した。

具体的には、放射線環境下で水素ぜい化割れ評価試験を実施し、異材接合継手における水素ぜい化の発生の可能性を評価するためのデータを取得した。実機相当の異材接合部界面組成を模擬したタンタル-ジルコニウム合金を製作し、放射線環境下で水素ぜい化割れ評価試験を実施するとともに、電気化学的に金属表面に水素を発生させた結果と比較した。また、タンタル-ジルコニウム合金について水素吸収方法が水素吸収・放出挙動へ及ぼす影響を検討した。

異材接合継手の水素ぜい化発生条件検討のための基礎データ取得試験を実施し、以下の成果を得た。異材継手について、水素ぜい化に及ぼす応力及びひずみの影響を検討した。また、平成 26 年度に整備した示差熱走査計を用いて水素の放出挙動を調査した。タンタル-ジルコニウム合金について金属中における水素拡散係数及び水素拡散係数を評価し、実機相当の異材接合継ぎ手における水素吸収量及び侵入深さの時間経過を評価した。

さらに、タンタル及びタンタルを主体とする合金について、腐食影響及びひずみの導入等による水素吸収促進に関連する文献調査を行い、得られた知見を整理した。

3.2.1. 水素吸収ぜい化割れ評価試験

① 放射線分解水素吸収によるぜい化検討試験

放射線分解水素吸収によるぜい化の可能性を検討するため放射線照射下における放射線分解水素吸収試験および定荷重引張試験を実施した。

a. 試験方法

放射線分解水素吸収試験の供試材として、Zr-25at%Ta および Zr-50at%Ta および異材継手を用いた。また、比較材として工業用純 Zr (ASTM R60702) および工業用純 Ta (ASTM B708 R05200) 板材を用いた。供試材の化学分析値を表 3.2.1-1(a) から (c) に示す。また、電気化学的手法を用い、試料表面に水素を発生させた水素吸収試験（水素チャージ試験）を行い、放射線分解水素吸収試験の結果と比較した。水素吸収試験の試験片形状は $10 \times 10 \times 1$ mm の板状試験片とした。異材継手試験片は、Ta の位置が試験片中央となるよう切断した。異材継手の水素吸収試験片模式図を図 3.2.1-1 に示す。試験片表面はエメリー紙で #800 まで研磨を行った。

定荷重引張試験の供試材として、異材継手を用いた。定荷重引張試験片は、ダンベル型の丸棒引張試験片としゲージ部中央に Ta が位置するよう加工を行った。定荷重引張試験片の形状を図 3.2.1-2 に示す。

放射線源として、原子力機構の高崎量子応用研究所にある γ 線照射施設であるコバルト 60 照射棟において行った。

放射線分解水素吸収試験の照射線量は、確保できる照射環境において可能な限り最大の線量率となる 7.0 kGy/h とした。硝酸濃度は 0（純水）、1、3 および 7 mol/L とし、試験溶液 20 mL をバイアル付きの試験管に試料とともに封入し、ガンマ線照射に供した。照射時間は 1000 時間とした。

比較として実施した電気化学的水素チャージ試験は、室温の $0.9\% \text{ NaCl}$ 中にて、電流密度 10 mAcm^{-2} で 1 時間実施した。試験片形状および調整方法は放射線分解水素吸収試験と同様とした。

水素吸収試験後、昇温脱離分析 (TDS) を用い吸収水素量を評価した。昇温脱離分析は室温 $\sim 1000^\circ \text{C}$ まで 100°C/h の加熱速度で実施した。

定荷重引張試験の照射線量は、引張試験装置の設置できる条件で得られる水素発生量を最大とするため、最大の線量となる 3.0 kGy/h とした。試験応力は異材接合継手構成材料で最も降伏応力の小さい Zr の降伏応力である 200 MPa とし、試験温度は室温、試験溶液は 3 mol/L で実施した。

b. 試験結果

放射線分解水素吸収試験後の Zr-25at%Ta、Zr-50at%Ta、Zr および Ta より得られた水素放出曲線を図 3.2.1-3 から 6 にそれぞれ示す。また、これらの放出曲線より得られた放射線分解水素量を表 3.2.1-2 に示す。これらの結果より得られた、放射線分解水素吸収量の Ta 濃度依存性を図 3.2.1-7 に、また比較材である純 Ta および Zr の TDS 測定により得られた放射線分解水素吸収量を、平成 26 年度までの放射線分解水素吸収量評価結果と併せた、放射全分解水素の線量率依存性を図 3.2.1-8 に示す。また、比較として電気化学的水素チャージ後の水素吸収量の Ta 濃度依存性を図 3.2.1-9 に示す。

図 3.2.1-7 より Zr に Ta を添加することで放射線分解水素吸収量が減少していることが明らかとなった。この結果は、Ta が放射線分解水素の吸収を抑制する効果を有することを示唆すると考えられる。また、図 3.2.1-8 より Zr は線量率の増加とともに放射線分解水素吸収量が増加するのに対し、Ta は照射線量率が増加しても放射線分解水素の吸収は測定されなかった。この結果もまた、Ta が放射線分解水素吸収を抑制する効果を有することを示唆すると考えられる。また、図 3.2.1-9 では、電気化学的水素チャージ試験では水素吸収量が Ta 濃度とともに増加した。Fomm らは気相系の Ta の水素吸収挙動の研究で Ta 表面における酸素原子の吸着および不働態皮膜の形成により水素の吸着および吸収が抑制されることを報告している^(参 3.2.1-1)。本研究は液相系の試験であるが Ta 表面に形成した不働態皮膜が放射線分解水素の吸着および吸収を抑制した可能性が考えられる。一方、電気化学的水素チャージ試験では Ta 表面の不働態皮膜がカソードチャージにより不安定になるため、不働態皮膜の水素吸収抑制作用が弱くなり、水素固溶量が多い Ta の濃度が増加するとともに水素吸収量が増加したと考えられる。

1mol/L 硝酸中で照射試験を行った異材継手より得られた水素放出曲線を、電気化学的水素チャージ試験後に同材料から得られた水素放出曲線とともに図 3.2.1-10 に示す。これらの曲線より、水素チャージと放射線分解水素吸収とで最大放出ピーク位置約 200°C 異なった。これは異材継手が 3 種の異なる金属で形成されているため、水素を吸収し易い箇所が吸収試験方法で変化することを示唆するものと考えられるが、この試験では水素吸収箇所までは不明である。

異材継手におけるガンマ線照射下定荷重引張試験では、1000 時間経過後も破断しなかった（平成 28 年 2 月末現在）。試験中の定荷重引張試験装置外観を図 3.2.1-11 に示す。引張試験は継続して実施する。

参考文献

- (参 3.2.1-1) E. Fromm and H. Uchida, "Effect of oxygen sorption layers on the kinetics of hydrogen absorption by tantalum at 77- 700 K," J. Less Common Met., vol. 66, no. 1, pp. 77-88, Jul. 1979.
- (参 3.2.1-2) P.E. Mauger, et. al., Journal of Physics and Chemistry of Solids, Volume 42, Issue 9, 1981, Pages 821-826.

表 3.2.1-1(a) ジルコニウム-タンタル合金の化学分析値

	Ta		Zr		H	O	N	C	Hf	Fe	Cr
	at%	wt%	at%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%
Zr-25at%Ta	24.85	60.49	75.15	39.68	0.0011	0.060	0.009	0.002	<0.01	0.01	<0.01
Zr-50at%Ta	48.60	67.31	51.40	32.08	0.0019	0.054	0.010	0.001	<0.01	0.01	<0.01

表 3.2.1-1(b) タンタル板材の化学分析値 (mass%)

C	O	N	H	Nb	Fe	Ta
0.001	0.001	<0.001	<0.0005	0.006	<0.001	balanced

表 3.2.1-1(c) ジルコニウムの化学分析値 (mass%)

C	N	O	H	Fe+Cr	Hf	Zr+Hf
0.01	0.005	0.13	<0.0003	0.07	1.1	balanced

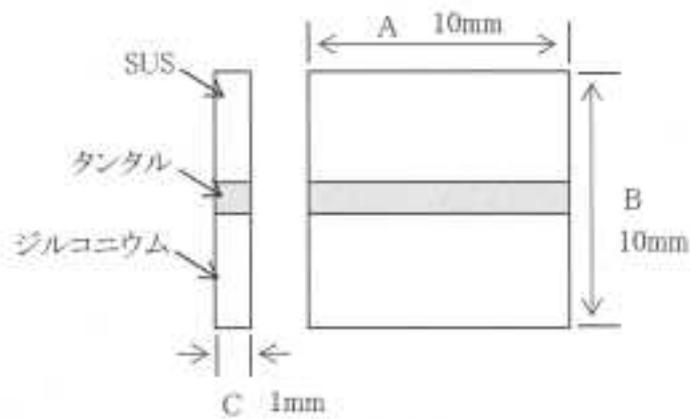


図 3.2.1-1 異材継手材の水素吸収試験片形状

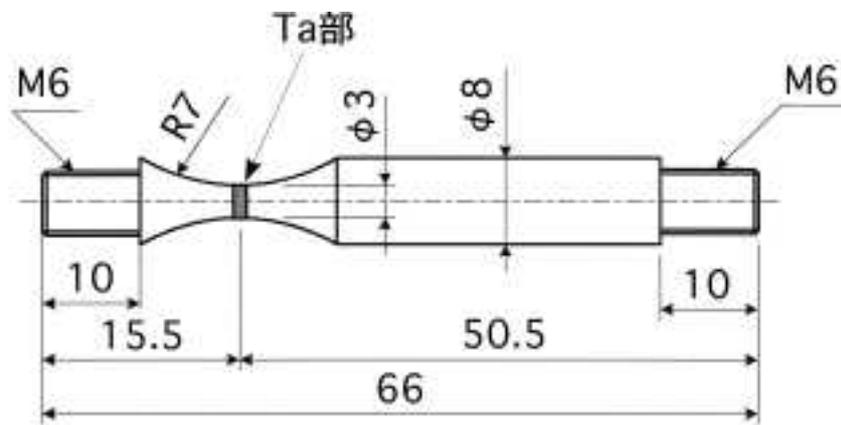


図 3.2.1-2 定荷重引張試験片形状

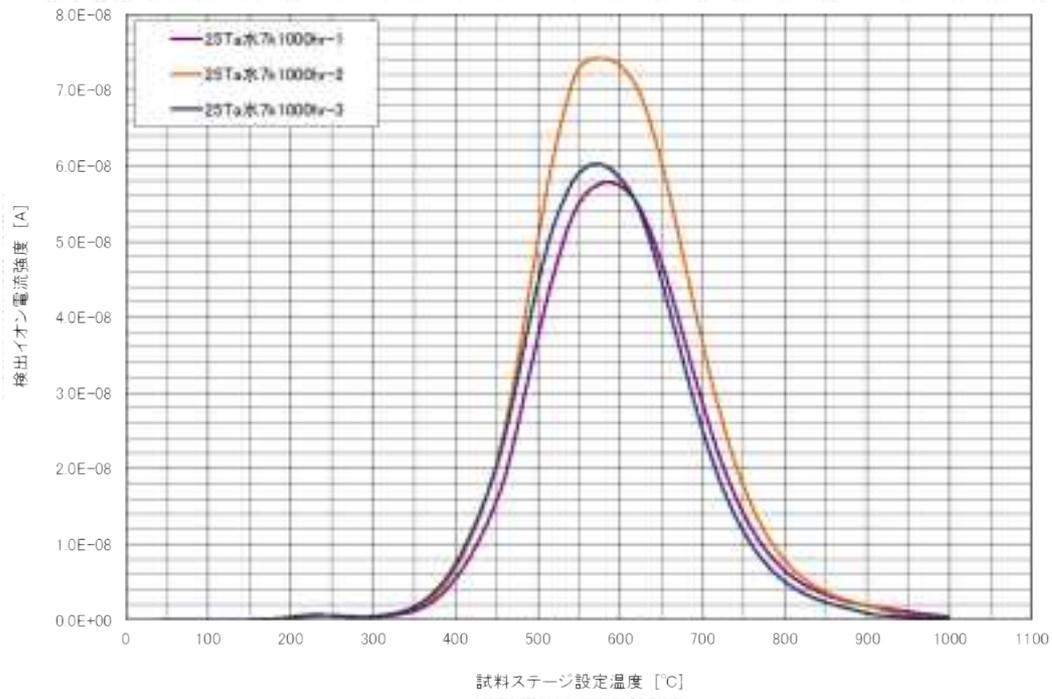


図 3. 2. 1-3(a) Zr-25at%Ta 合金の水素放出曲線(純水中照射材)

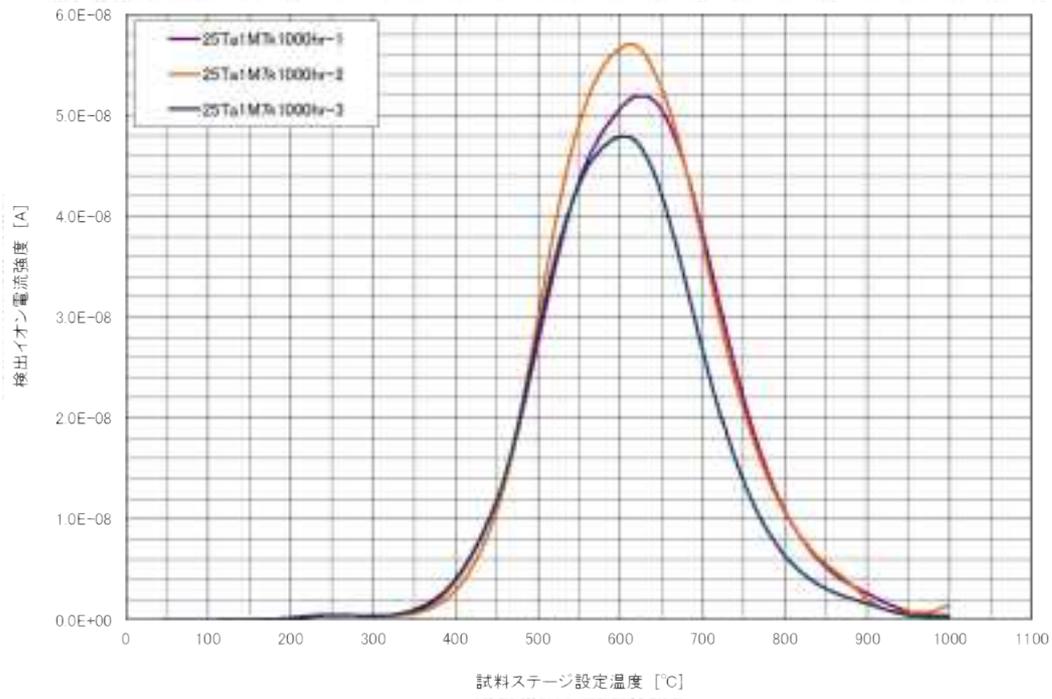


図 3. 2. 1-3 (b) Zr-25at%Ta 合金の水素放出曲線(1mol/L 硝酸中照射材)

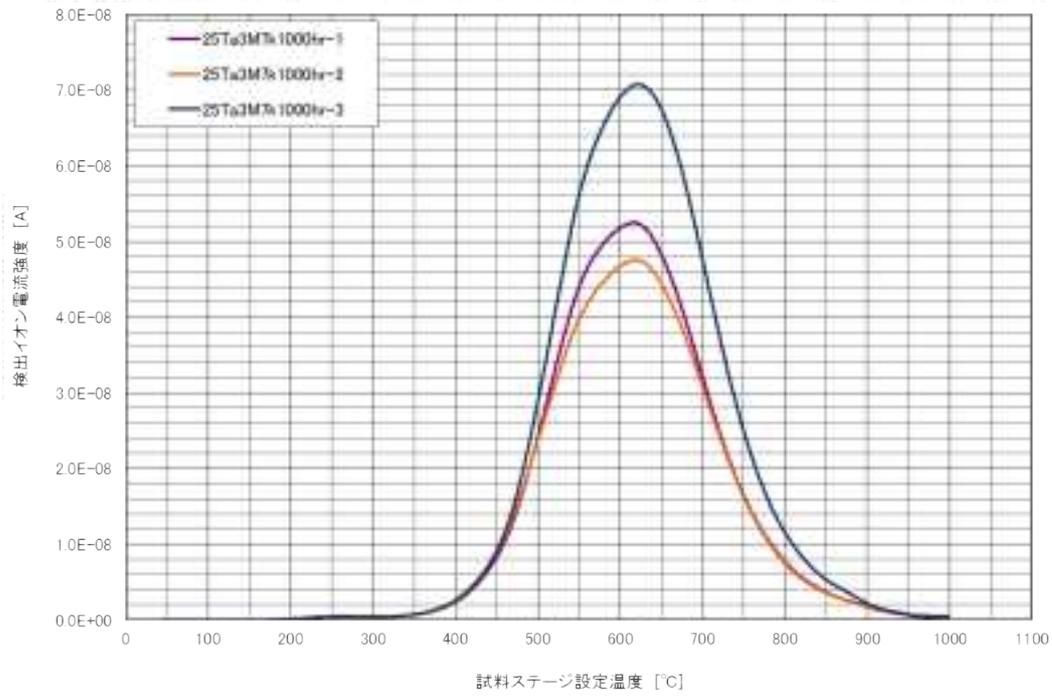


図 3. 2. 1-3 (c) Zr-25at%Ta 合金の水素放出曲線(3mol/L 硝酸中照射材)

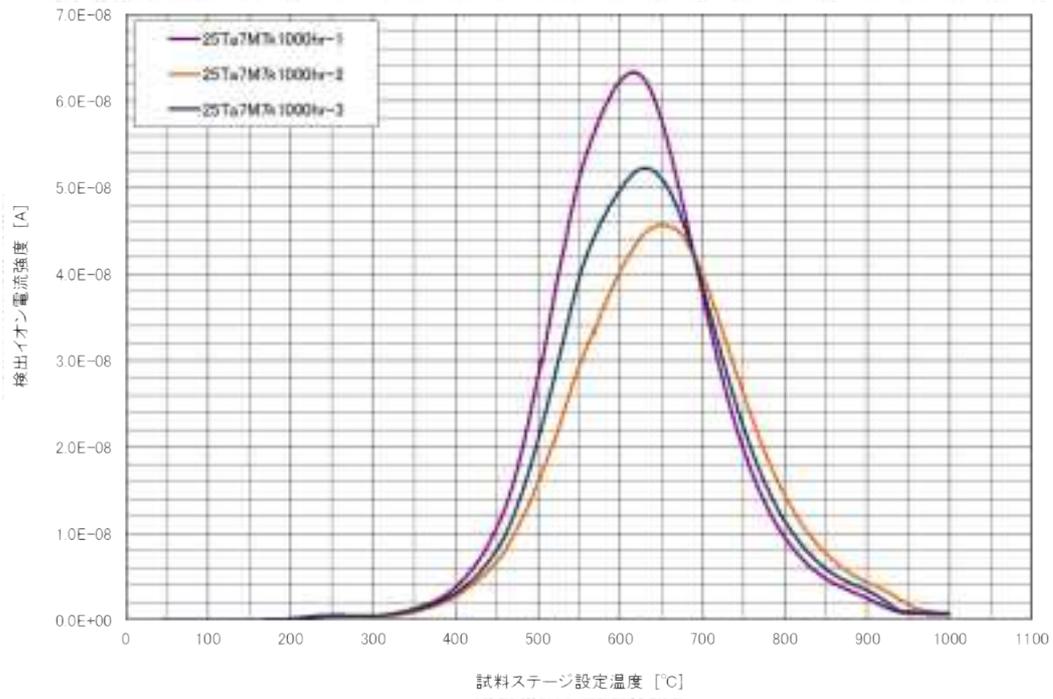


図 3. 2. 1-3 (d) Zr-25at%Ta 合金の水素放出曲線(7mol/L 硝酸中照射材)

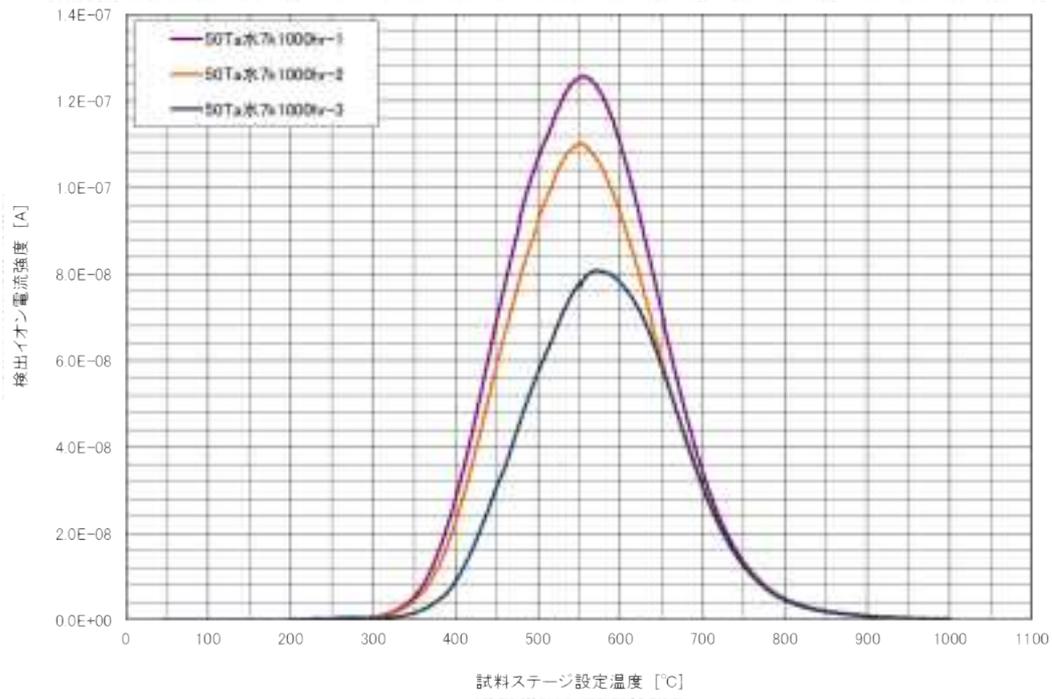


図 3. 2. 1-4(a) Zr-50at%Ta 合金の水素放出曲線(純水中照射材)

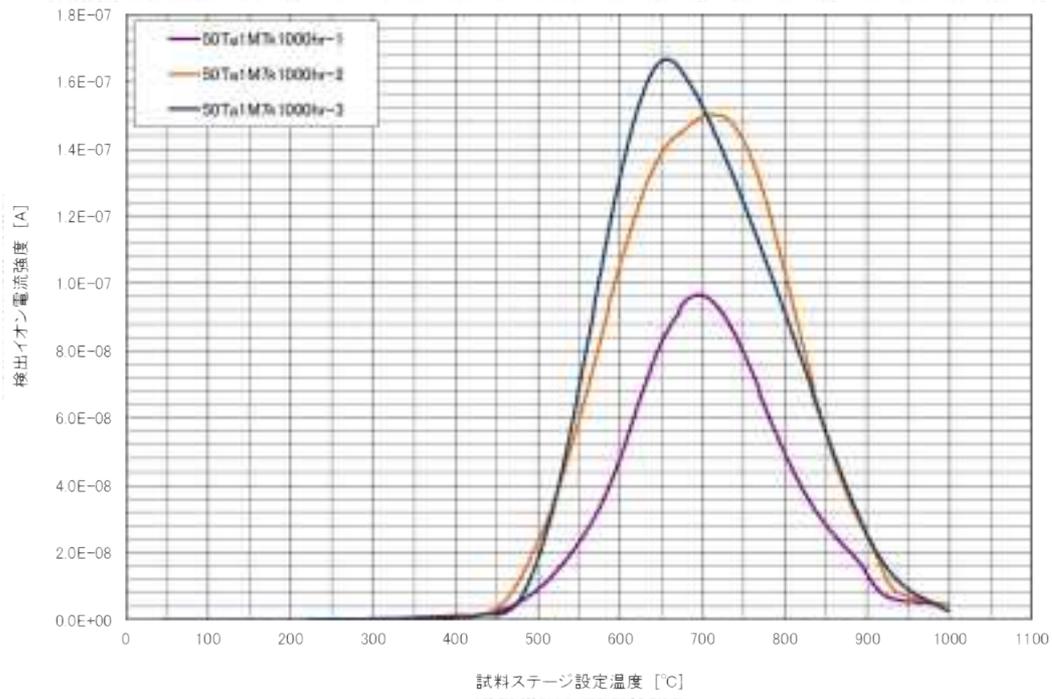


図 3. 2. 1-4 (b) Zr-50at%Ta 合金の水素放出曲線(1mol/L 硝酸中照射材)

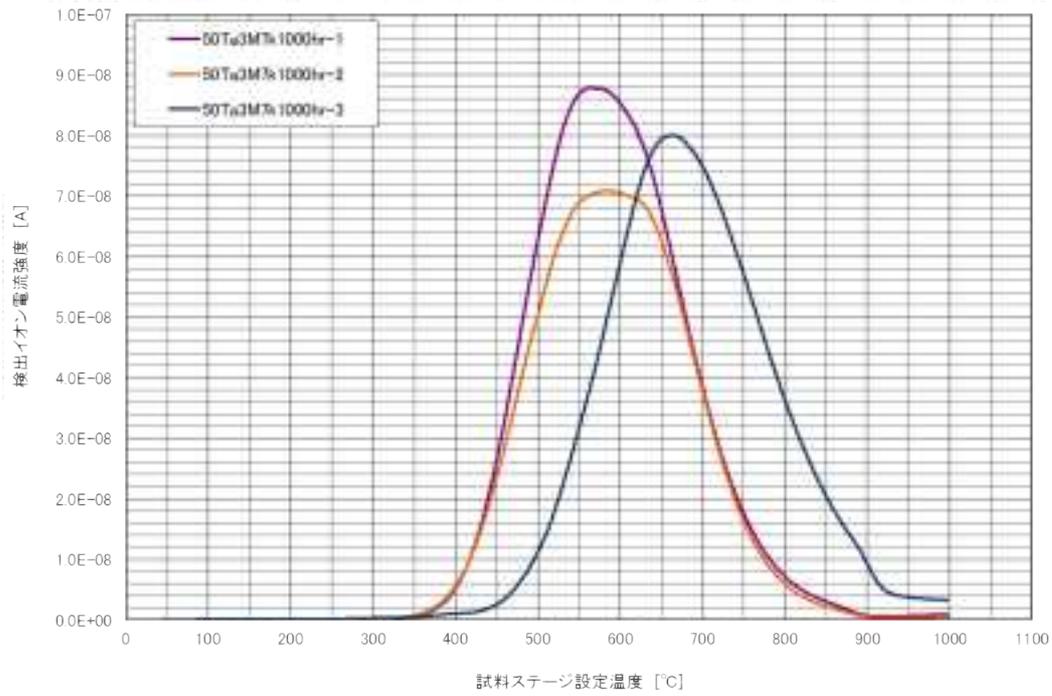


図 3. 2. 1-4(c) Zr-50at%Ta 合金の水素放出曲線(3mol/L 硝酸中照射材)

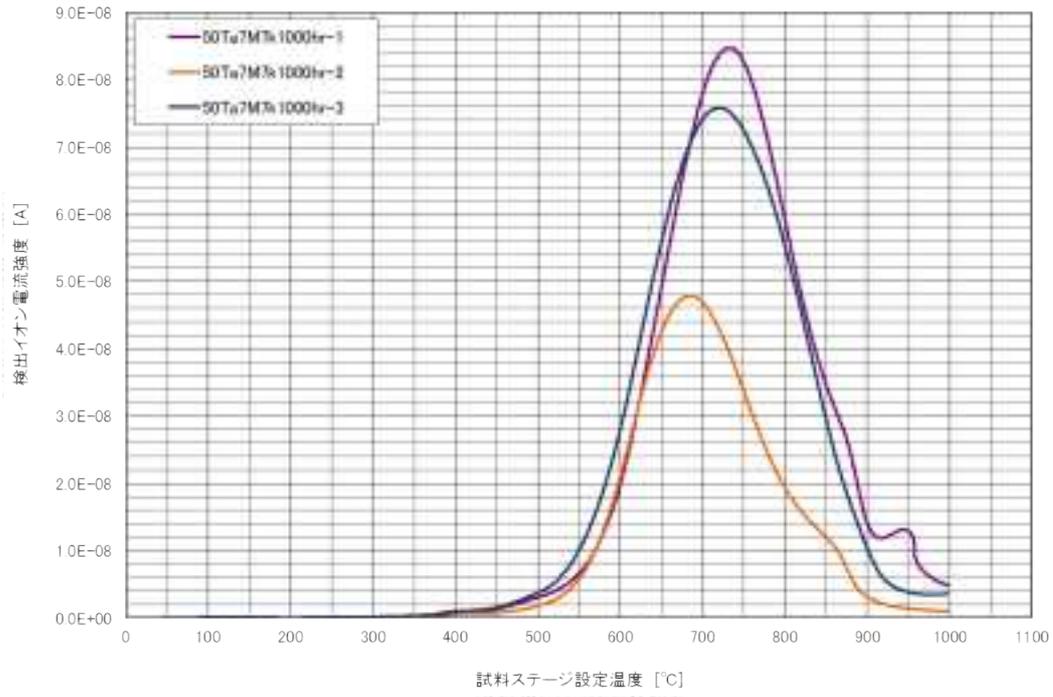


図 3. 2. 1-4 (d) Zr-50at%Ta 合金の水素放出曲線(7mol/L 硝酸中照射材)

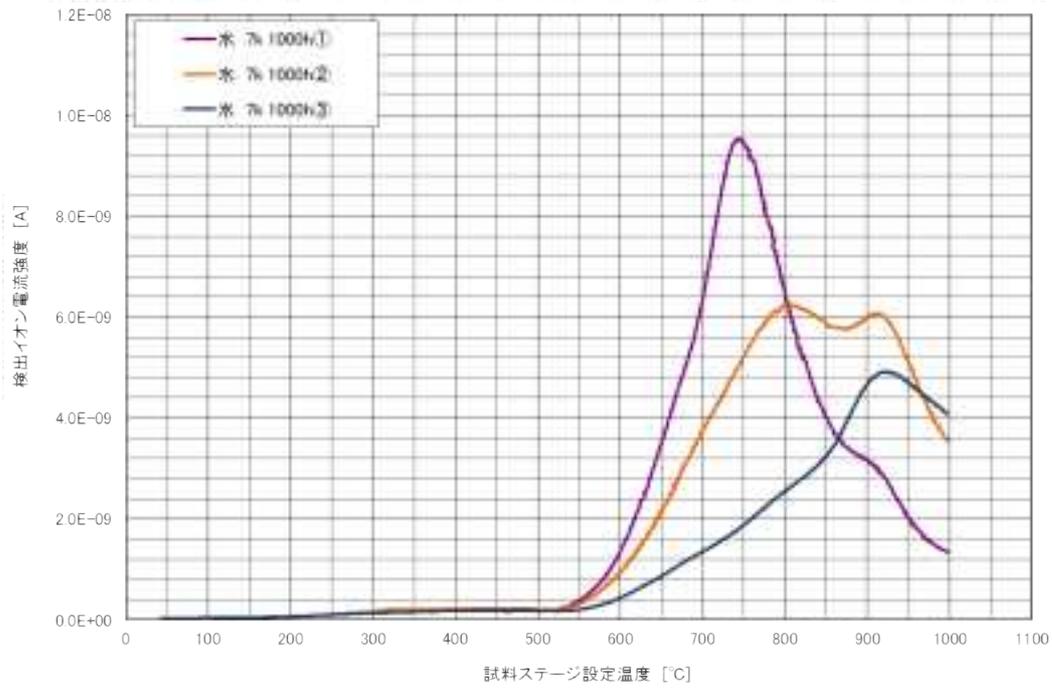


図 3.2.1-5(a) Ta の水素放出曲線(純水中照射材)

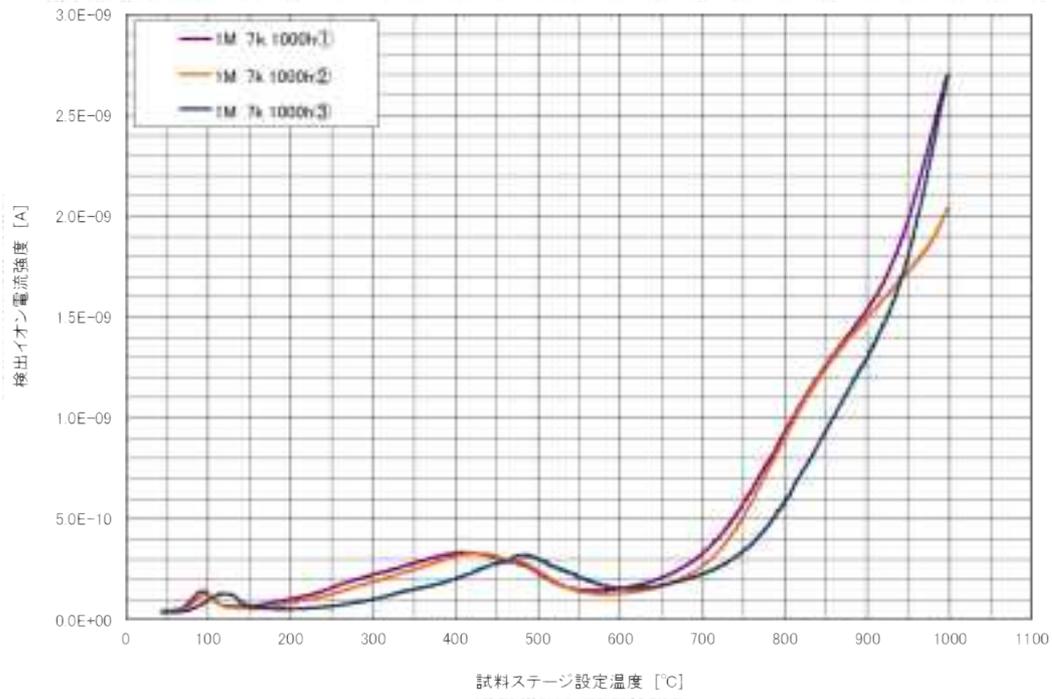


図 3. 2. 1-5(b) Ta の水素放出曲線(1mol/L 硝酸中照射材)

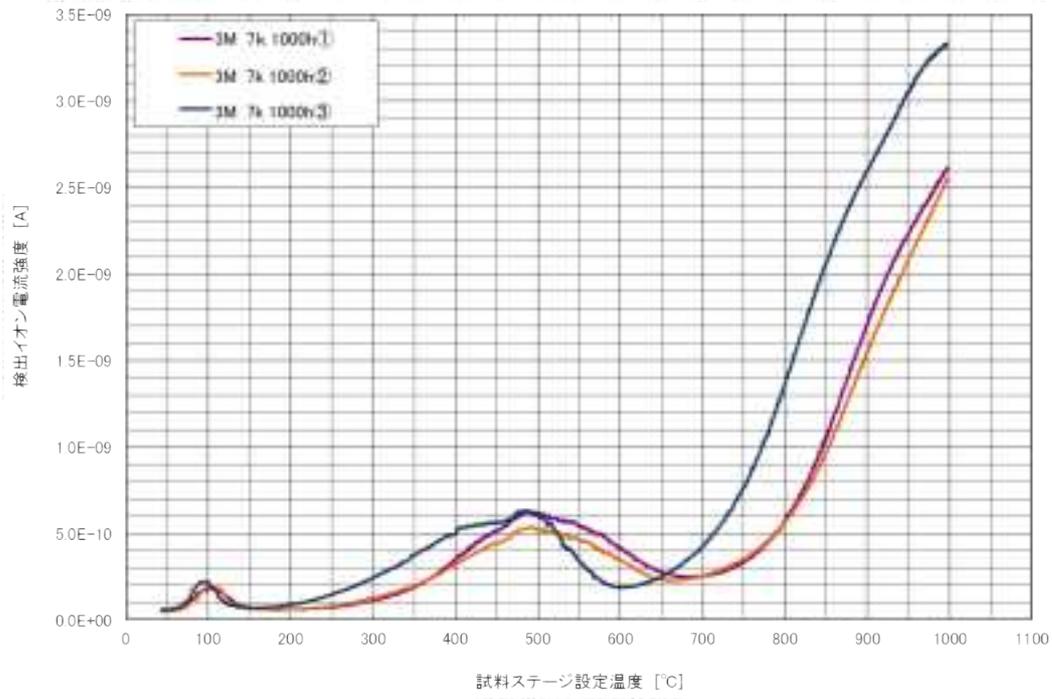


図 3. 2. 1-5(c) Ta の水素放出曲線(3mol/L 硝酸中照射材)

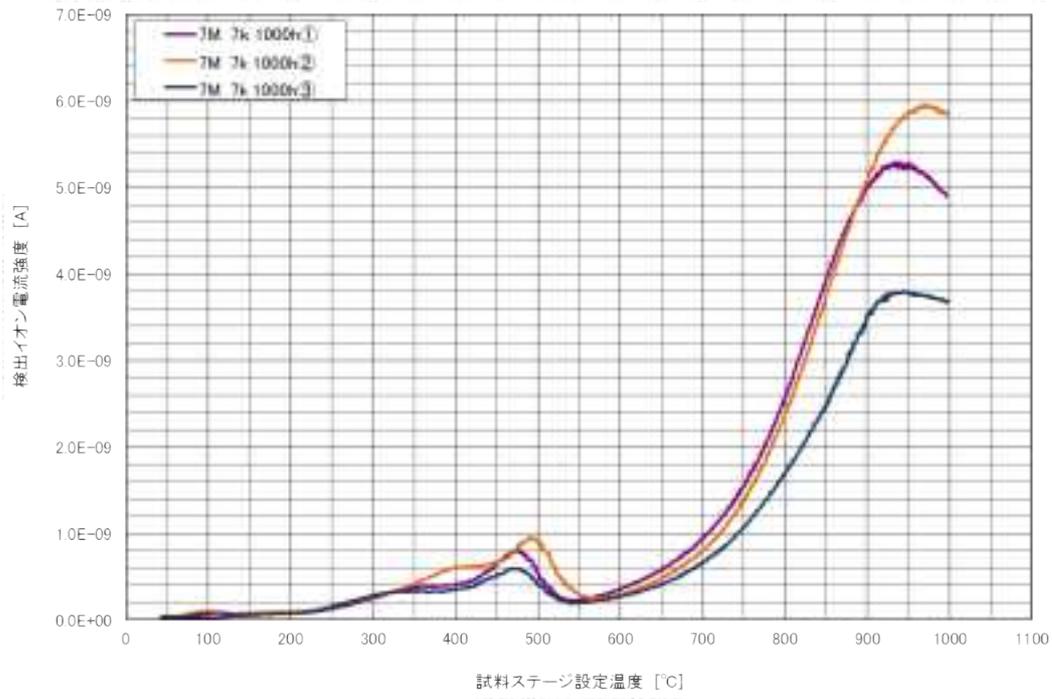


図 3. 2. 1-5(d) Ta の水素放出曲線(7mol/L 硝酸中照射材)

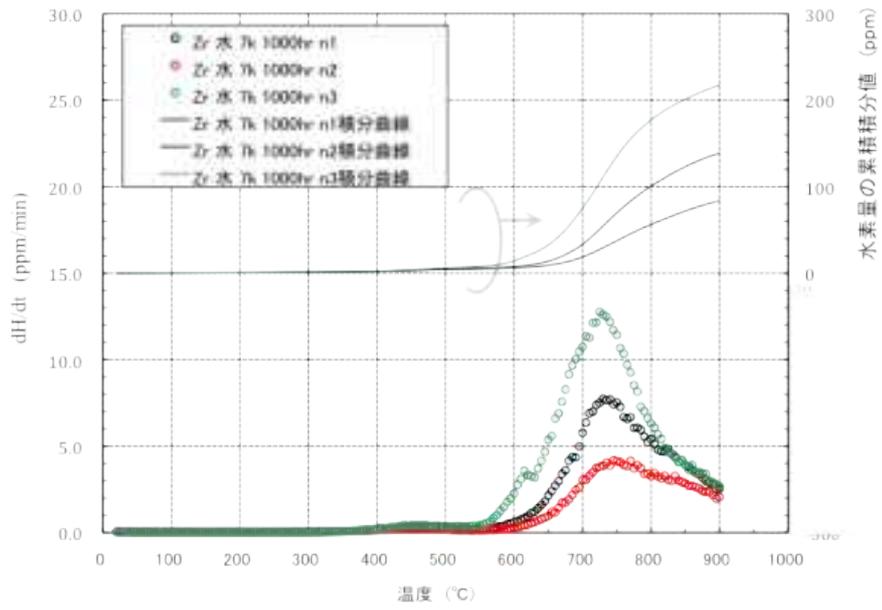


図 3.2.1-6(a) Zr の水素放出曲線(純水中照射材)

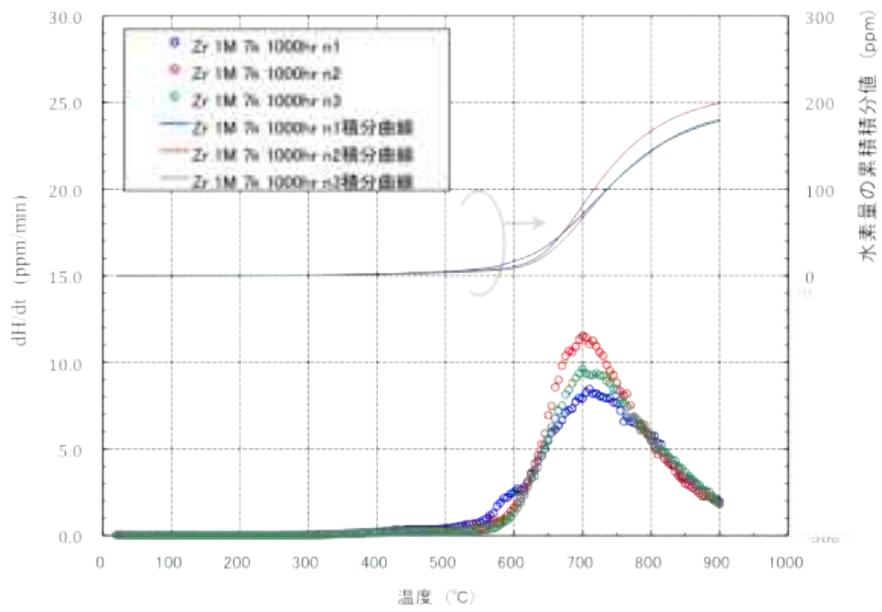


図 3. 2. 1-6 (b) Zr の水素放出曲線 (1mol/L 硝酸中照射材)

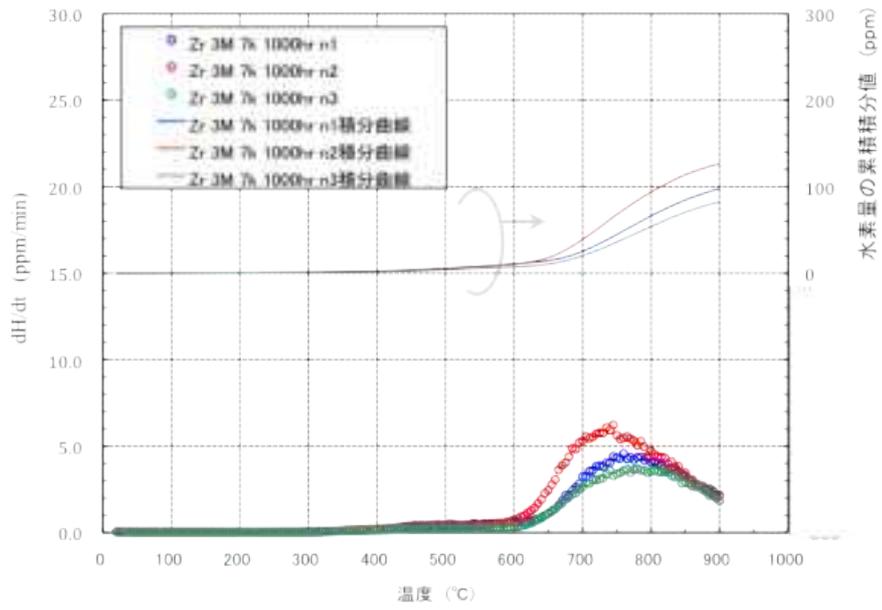


図 3. 2. 1-6(c) Zr の水素放出曲線(3mol/L 硝酸中照射材)

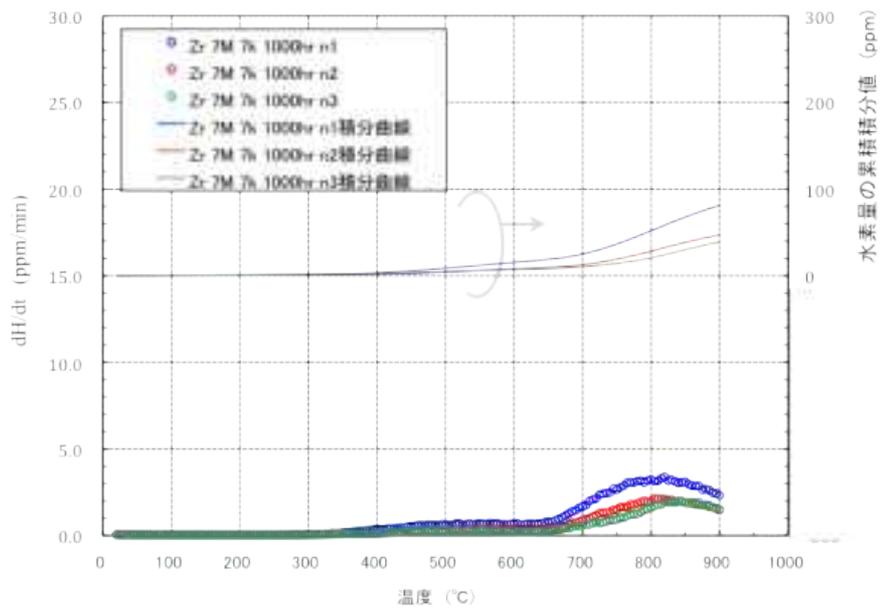


図 3. 2. 1-6(d) Zr の水素放出曲線(7mol/L 硝酸中照射材)

表 3.2.1-2 水素吸収量評価結果 (mass ppm)

溶液	Zr-25at%Ta	Zr-50at%Ta	Ta	Zr
純水	8.45	15.0	1.08	139
	9.86	13.8	1.05	83.8
	8.69	10.6	0.633	217
1mol/L 硝酸	7.92	10.3	0.199	178
	8.15	21.1	0.105	199
	7.41	26.5	0.170	181
3mol/硝酸	7.71	10.1	0.120	97.7
	7.19	8.92	0.194	127
	8.62	9.09	0.359	82.3
7mol/L 硝酸	7.42	8.20	0.618	81.1
	6.52	8.41	0.670	47.1
	8.00	8.10	0.426	38.9

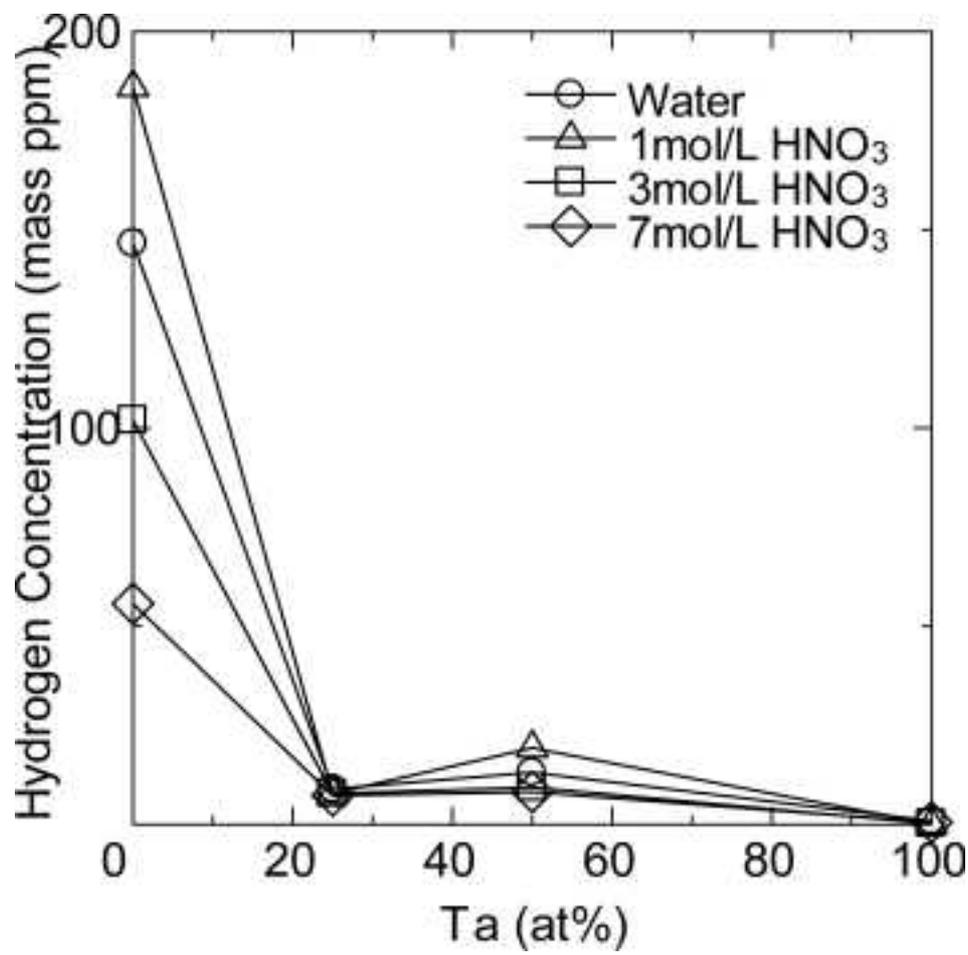


図 3. 2. 1-7 水素吸収量のタンタル濃度依存性

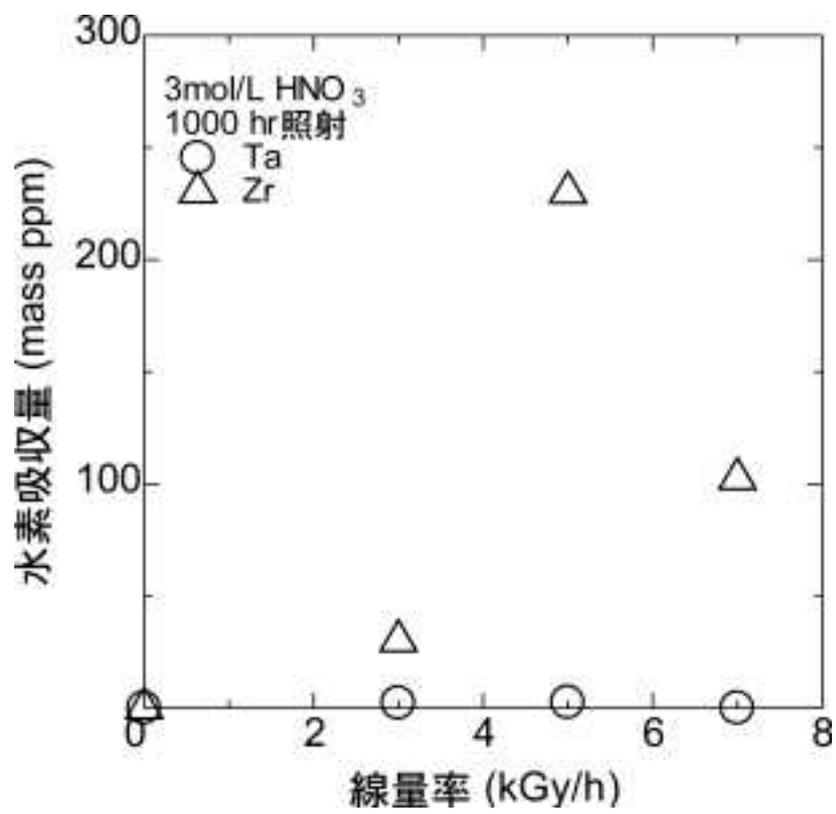


図 3. 2. 1-8 水素吸収量の線量率依存性

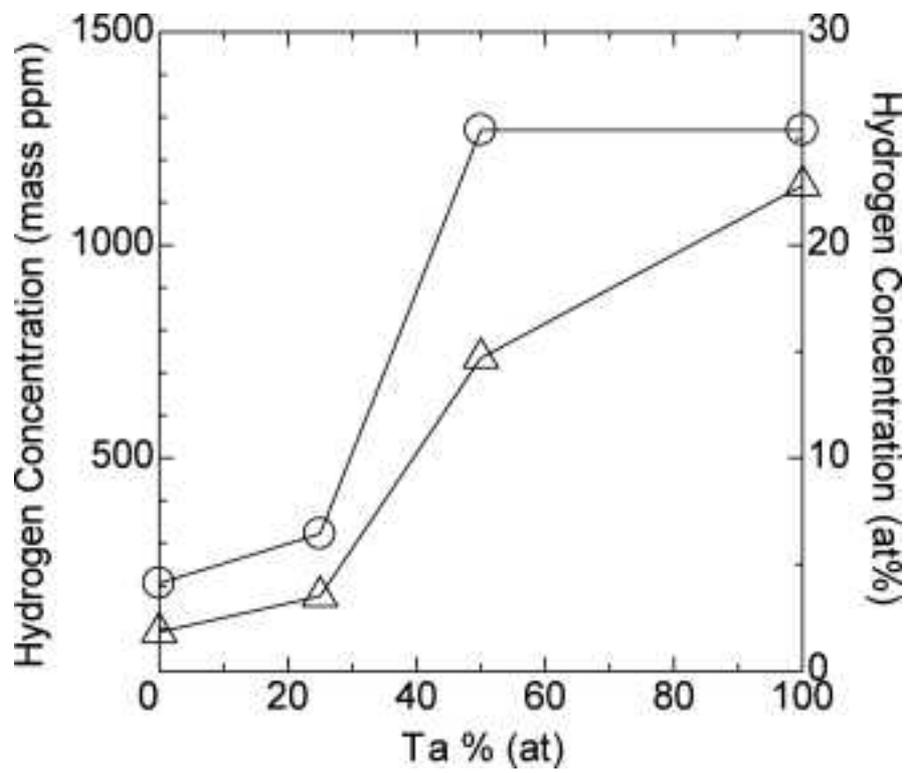


図 3.2.1-9 電気化学的水素チャージにおける水素吸収量の Ta 濃度依存性

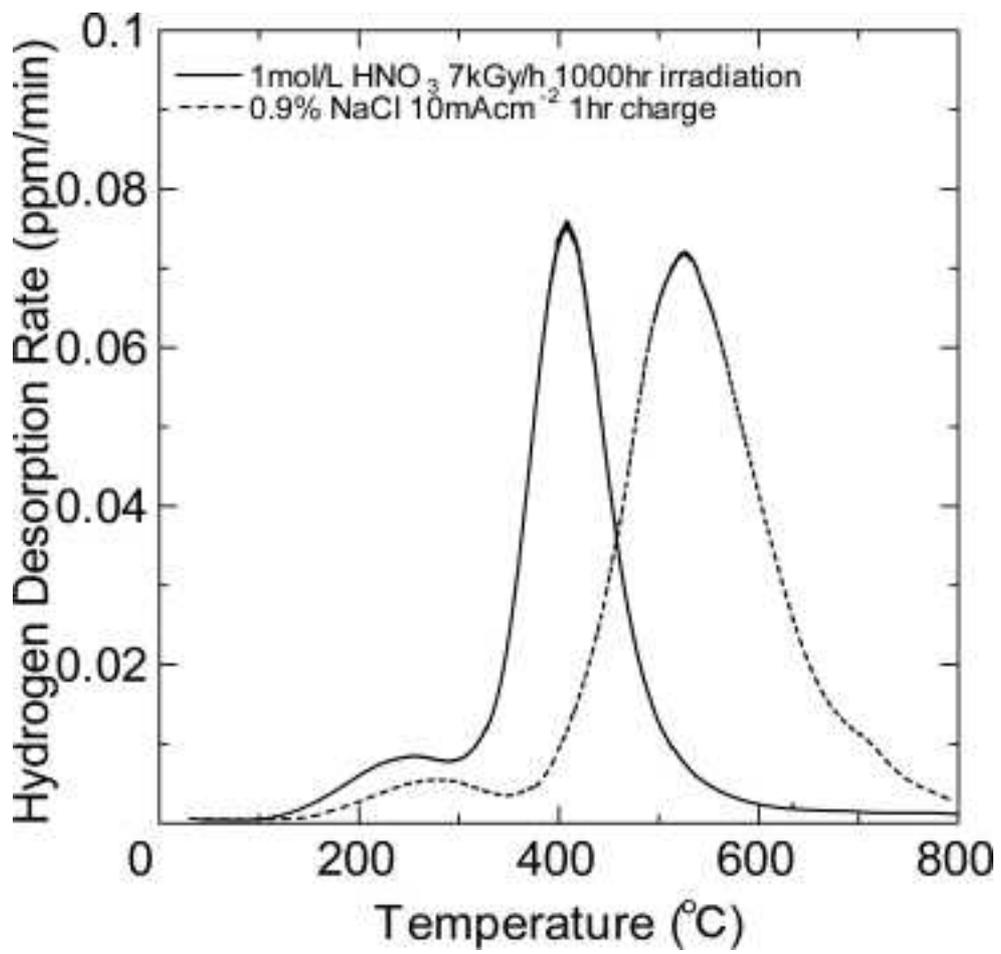


図 3.2.1-10 異材継手より得られた水素放出曲線

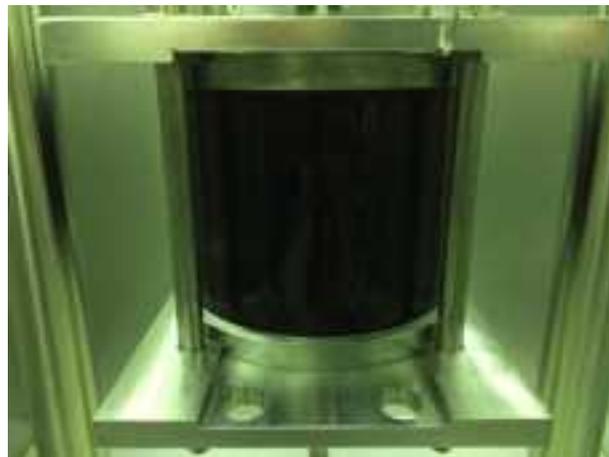
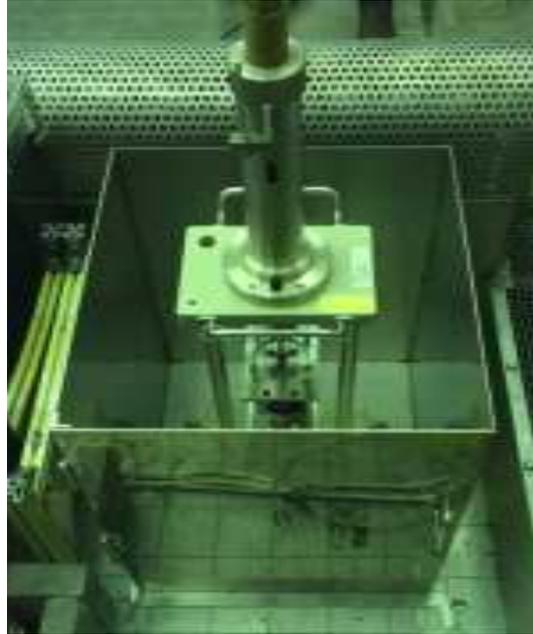


図 3.2.1-11 ガンマ線照射下定荷重引張試験装置の外観写真

② 水素ぜい化発生条件検討のための基礎データ取得試験

異材継手における水素ぜい化発生条件検討のための基礎データ取得試験として、水素ぜい化に及ぼす応力・ひずみ影響評価試験、および Zr-Ta 合金の水素拡散係数及び水素拡散係数評価試験を実施した。

(1) 水素ぜい化に及ぼす応力・ひずみ影響評価試験

a. 試験方法

水素チャージ後に引張試験を実施することで、異材継手の水素ぜい化に及ぼす応力・ひずみ影響評価を行った。また比較材として Zr-50at%Ta および工業用純 Ta に対しても同様の試験を行った。引張試験片形状は $100 \times 6 \times 1$ mm とし、表面をエメリー紙で #1200 まで研磨した。水素チャージは 0.9%NaCl 溶液を用い、室温にて -10mAcm^{-2} の電流密度で実施した。水素吸収量は水素チャージ時間を 0, 15, 30, 45, 60, 180, 1440 分と変化することで調整した。引張試験は所定の水素チャージ後、万能型引張試験機を用い、室温にて $8.33 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ のひずみ速度で行った。引張試験後、破断面を SEM で観察し破面形態を調査した。また、き裂進展の組織依存性を検討するため、電子線マイクロアナライザ (Electron Probe Micro Analyzer : EPMA) による元素分析を行った。

さらに、平成 25 年度に整備した示差走査熱量計 (Differential scanning calorimetry : DSC) を用い、水素チャージを行った Zr-50at%Ta 合金中における水素吸収箇所の検討を試みた。水素チャージは、室温の 0.9%NaCl 中にて -10mAcm^{-2} の電流密度で 1440 分を行った。DSC 測定は、室温から 150°C まで加熱、その後 -140°C まで冷却、再び 100°C まで加熱して行った。

b. 試験結果

図 3.2.1-12(a) から (f) に異材継手における水素チャージ後の引張試験により得られた、応力-ひずみ線図を示す。また、引張試験後の試験片外観写真を写真 3.2.1-1 に示す。図 3.2.1-12 より、異材接合継手の破断伸びは 30 分以上の水素チャージにより減少を示し、45 分以上の水素チャージでは弾性限以下で破断した。また、1440 分の水素チャージでは引張試験機に取り付ける際に試験片が破断した。試験後の試験片外観観察 (写真 3.2.1-1) より、水素ぜい化がみられた試験片は全てジルコニウム/タンタル界面にて破断した。

引張試験後の破断面側面 SEM 写真を図 3.2.1-13 に示す。側面観察により、Ta 濃度が高いことを示す白いコントラストを有する組織が Zr 側の破断試験片に残っている様子が観察された。破断面の反射電子顕微鏡観察写真を図 3.2.1-14 に示す。この観察結果より、水素チャージ時間の増加とともに白いタンタル濃度が高い合金部での破断面積が増加する傾向が観察された。破断面を EPMA で解析し Ta 濃度が高い箇所の面積率を評価した。図 3.2.1-15

に破断面積率に占める Ta リッチの合金面積率と水素チャージ時間との関係を示す。この解析結果より水素チャージ時間が増えるとともに、Ta 濃度の高い合金部の破断面積率が増加する事が示された。図 3.2.1-16 に破断面における高倍率の SEM 観察写真を示す。これらの観察結果より、Ta 濃度が高い破面ではリバーパターンを有する粒内型ぜい性破面を呈ししており、また Zr 濃度が高い合金部での破断面では粒内型の擬へき開破面と一部延性的なデンプルが観察された。

図 3.2.1-17 に水素チャージした Zr-50at%Ta 合金から得られた DSC 曲線を示す。規制庁受託研究「平成 26 年度 商用再処理施設の経年変化に関する研究」報告書（参 3.2.1-3）より、Ta 中に水素化物が形成されている場合、室温から 150℃までの昇温過程において水素化物の分解ピークである吸熱ピークが観察されると考えられる。図 3.2.1-17 に示したように、室温から 150℃まで昇温すると、特にピーク等が観察されなかった。これは Ta-Zr 合金の Ta 相中の水素は固溶水素であり、水素化物は形成されていないことを示すと考えられる。また、Ta-Zr 合金の Zr 相において水素化物が形成されているかはさらに高温まで昇温しなければならないため、明らかではない。次に、150℃から-140℃まで降温すると 20℃付近に吸熱ピーク、-100℃付近に発熱ピークが観察された。さらに、-140℃から 100℃まで昇温したところ、-100℃付近に吸熱ピークが観察された。このことから、-100℃付近の発熱及び吸熱ピークは Ta 相中の水素化物の生成・分解ピークである可能性がある。20℃付近に観察された吸熱ピークが観察された理由については現在わかっていない。

以上の結果から、水素チャージ時間の増加に伴う破断伸びの低下はタンタル濃度の高い合金部における水素ぜい化感受性が増加するためと考えられる。また、この時の水素ぜい化は DSC 測定より Ta 合金中に固溶した水素吸収によると考えられる。一方、Zr 濃度の高い合金部も水素ぜい化による擬へき開破面が観察されたが、同時に観察された延性破面率と水素チャージ時間との関連が明確ではなかった。この原因として、爆着により導入される組織がき裂進展経路に影響を与えていることが考えられる。

(2) Zr-Ta 合金の水素拡散係数および水素拡散係数評価試験

a. 試験方法

異材接合継手で形成される Zr-Ta 合金の水素吸収挙動を検討するために必要な水素拡散係数および水素拡散係数について、電気化学的透過試験法を用い測定した。また、必要に応じ水素化物あるいは水素侵入深さを評価する事で測定した。

電気化学的水素透過試験法 (Devanathan-Stachurski 法) は、図 3.2.1-18 に示した模式図の構成を持つ試験装置を用い、カソード槽側の金属表面で発生した水素をアノード槽側に電氣的に引き込み、その時に試料に流れる電流を測定することで試料中の水素 (電荷) の透過速度を評価するものである。

電気化学的水素透過試験に用いた装置の外観写真を写真 3.2.1-3 に示す。カソード槽溶液として 0.1mol/L 硝酸溶液を、アノード槽溶液として 0.2mol/L 水酸化ナトリウム溶液を用いた。供試材は、純 Zr、純 Ta、Zr-25at%Ta および Zr-50at%Ta 合金を用いた。試験片形状は $\phi 10 \times 0.3\text{mm}$ (Zr および Ta) あるいは $\phi 10 \times 1\text{mm}$ (Zr-25at%Ta および Zr-50at%Ta 合金) の円板試験片を用い、表面をエメリー紙にて #800 まで研磨して試験に供した。対極は白金線を用い、参照極にはイリジウム線を用いた。

水素透過試験はまずカソード槽を -10 mAcm^{-2} の定電流にて保持し、試験片に流れる電流が一定となったところで -50 あるいは -100 mAcm^{-2} の定電流で保持して試験片に流れる電流を測定した。測定時のアノード槽における水素引き出し電位は 0.1V vs. Ir とした。試験は、水素拡散係数を評価可能とするため、透過電流が測定開始値から 60%以上十分に減少するまで実施した。得られた水素透過電流から、水素拡散係数を次式を用いて算出した。

$$D_{\text{H}} = L^2 / 2t_{\text{lag}} \quad (\text{式 3.2.1-1})$$

ここで、 L は資料厚さ、 t_{lag} は測定される透過電流が定電流印加による初期電流値 (最大値) から 63%にまで減少するのにかかる時間である。

水素透過試験により得られた電流値の時間変化を図 3.2.1-19(a) および (b) そして図 3.2.1-20(a) および (b) に示す。図より、カソード槽における水素発生量を増加した時間帯において試験片に流れる電流値が増加する結果が得られた。この結果は、その試験時間において一定量の水素がより多く透過したことを示すものである。この測定結果をより評価した各資料における水素拡散係数を表 3.2.1-3 に示す。

文献値との比較が出来る純金属における水素拡散係数の測定値は Ta で $3.0 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ 、Zr で $1.9 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ であった。これらの数値と水素拡散定数の文献値 (参 3.2.1-2) から算出された数値とを比較すると、Ta の計算値は $3.5 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ とよく一致したが、ジル

コニウムは $1.8 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ と計算値との乖離が大きい。これは、Zr は微量の水素吸収でも水素化物を生成するため、水素化物の生成が透過電流値の実測値に影響を与えたと考えられる。従って、Zr の水素拡散係数については、平成 25 年度報告書に記載された、水素化物の成長速度に基づく水素拡散係数を用いるのが妥当であると考えられる。

Zr-25at%Ta および Zr-50at%Ta 合金より得られた水素拡散係数はいずれの合金とも Ta に近い値を示した。Zr-Ta 二元系状態図（参 3.2.1-4）よりこれらの合金は冷却凝固時に、Ta リッチおよび Zr リッチな合金に 2 相分離する事が推測される。また、才田らの Zr/Ta 爆着接合時での合金析出挙動の評価（参 3.2.1-5）より爆着による短時間の合金化でも 2 相分離する事が報告されている。これらの報告から本年度得られた Zr-Ta 合金における水素拡散係数は Ta に近い水素拡散特性を有する合金部に影響を受けたと考えられる。

以上の結果より、実機異材接合継手における水素侵入の経時変化を検討するには、Zr 部は水素化物成長速度を、Ta 部および Zr-Ta 合金部については水素拡散係数を用いるのが妥当であると考えられる。

参考文献

- (参 3.2.1-3) 規制庁受託研究「平成 26 年度 商用再処理施設の経年変化に関する研究」報告書、日本原子力研究開発機構 (2015)
- (参 3.2.1-4) Krishnan R., Banerjee S., Krishnamurthy N., Binary Alloy Phase Diagrams, II Ed., Ed. T.B. Massalski (1990), 3, 3441-3443.
- (参 3.2.1-5) K. NISHIMOTO, K. SAIDA, T. FUJIMOTO, and Y. NAGATA, “Study on Bonding of Zirconium and Stainless Steel (Report5). Phase Transformation at Ta/Zr Bonded Interface.,” Q. J. JAPAN Weld. Soc., vol. 17, no. 1, pp. 59-68, 1999.

(3) Ta における水素吸収挙動に関する文献調査

a. 調査方法

文献調査は、Science Direct、OSTI 文献データベース、J-Stage、IAEA 文献データベースを用い、特に Ta およびその合金等について、水素吸収挙動と水素吸収ぜい化挙動に着目した調査を行った。文献として最終的に 23 文献に絞り調査を行った。節末に文献一覧（参 3.2.1-6 から 3.2.1-28）を示す。

b. 調査結果

本節では、調査を行った 27 文献の中から Ta およびその合金における水素吸収挙動および水素吸収に関する特に着目すべき報告、事象について抜粋して述べる。

Ta 表面は、清浄な金属（裸の金属）であることは希で、空气中で形成される酸化皮膜、あるいは電解液中での陽極酸化皮膜を伴っている。Ta 中へのこれら表面からの水素の吸収特性（透過性や拡散性）は、これら表面状態に特有のポテンシャル障壁（例えば不動態皮膜の水素に対する化学ポテンシャル）の大きさ、雰囲気中水素の状態、温度、の絡み合いにより異なっている。例えば雰囲気と障壁種によっては拡散則が適応できなくなる（参 3.2.1-11 および参 3.2.1-16）。また、表面から Ta 中への水素吸収は空气中形成皮膜あるいは陽極酸化皮膜を経由するため、皮膜の水素透過特性の知見は重要である。Ta 表面における酸素吸着割合を変化させた試験（参 3.2.1-18）では、酸素吸着増加は Ta の水素吸着・吸収量を抑制するとしており Ta 表面の酸化皮膜は水素を阻止する特性を示すと考えられる。

陽極酸化皮膜中への電解液からの水素あるいは電解液成分を含む水素化合物の存在がトリチウム標識水実験により測定検証されており（参 3.2.1-14）、水素侵入が皮膜バルク相を透過しているのかどうかなど、水素侵入経路・その量の予測の参考となる。

文献 参 3.2.1-8 の「Ta-Ti の電気抵抗溶接部に生じる水素化物相にはき裂が潜在的に形成され、Ta 側から Ti 水素化物相側へと接合部で水素が経時的に移動する現象」及び「Ti と Ti-6Al-4V 合金の溶接接合部での合金組成勾配・応力勾配・温度勾配が水素流を起こす可能性と実験」は、把握の困難な Ta-Zr 爆着接合部の特異領域（残留応力の局部集中、熱履歴による組織変成）の水素脆化特性を検討する上で参考となる。

文献 参 3.2.1-14 は Ta と H₂との反応生成物は特定晶壁面に現れ、割れもこの障壁面を含むことが示されており、異材継ぎ手の接合部の金属組織学的特性を検討する際の知見となる。Ta や Zr は拡散係数が非常に大きいので、Ti や Ti 合金では長時間経過後に現れる水素の影響が、極めて短時間に現れてくる可能性が高いことも考慮されるべきと思われる。

参考文献

- (参 3.2.1-6) K. NISHIMOTO, K. SAIDA, T. FUJIMOTO, and Y. NAGATA, "Study on Bonding of Zirconium and Stainless Steel (Report5). Phase Transformation at Ta/Zr Bonded Interface.," Q. J. JAPAN Weld. Soc., vol. 17, no. 1, pp. 59-68, 1999.
- (参 3.2.1-7) T. Hurlen and W. Wilhelmsen, "Passive behaviour of titanium," Electrochim. Acta, vol. 31, no. 9, pp. 1139-1146, Sep. 1986.
- (参 3.2.1-8) J. Hossick-Schott, M. Reiterer, J. Heffelfinger, M. Hintz, M. Ringle, I. Levina, and K. Gaffney, "Latent Cracking of Tantalum-Titanium Welds Due to Hydrogen Embrittlement," JOM, vol. 65, no. 5, pp. 625-629, May 2013.
- (参 3.2.1-9) M. Azuma, Y. Nakato, and H. Tsubomura, "Oxygen and chlorine evolution on niobium-, zirconium- and other metal-nitride amorphous thin film electrodes prepared by the reactive RF sputtering technique," J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem., vol. 255, no. 1-2, pp. 179-198, Nov. 1988.
- (参 3.2.1-10) M. R. Louthan, "Hydrogen Embrittlement of Metals: A Primer for the Failure Analyst," J. Fail. Anal. Prev., vol. 8, no. 3, pp. 289-307, Jun. 2008.
- (参 3.2.1-11) A. Pisarev, K. Miyasaka, and T. Tanabe, "Permeation of hydrogen through tantalum: influence of surface effects," J. Nucl. Mater., vol. 317, no. 2-3, pp. 195-203, May 2003.
- (参 3.2.1-12) A. San-Martin and F. D. Manchester, "The H-Ta (hydrogen-tantalum) system," J. Phase Equilibria, vol. 12, no. 3, pp. 332-343, Jun. 1991.
- (参 3.2.1-13) R. Bakish, "Some Observations on the Effect of the Interaction of Tantalum with Oxygen, Nitrogen, and Hydrogen," J. Electrochem. Soc., vol. 105, no. 10, p. 574, 1958.
- (参 3.2.1-14) G. M. Krembs, "Residual Tritiated Water in Anodized Tantalum Films," J. Electrochem. Soc., vol. 110, no. 8, p. 938, 1963.
- (参 3.2.1-15) S. Kumagai and L. Young, "Ellipsometric Investigation of the Optical Properties of Anodic Oxide Films on Tantalum," J. Electrochem. Soc., vol. 111, no. 12, p. 1411, 1964.
- (参 3.2.1-16) M. W. Mallett and B. G. Kolhl, "Kinetics of the Tantalum-Hydrogen Reaction," J. Electrochem. Soc., vol. 109, no. 10, p. 968, 1962.
- (参 3.2.1-17) N. Schwartz and M. Gresh, "Effect of Ambients and Contact Area on the

- Asymmetric Conduction of Anodic Tantalum Oxide Films,” J. Electrochem. Soc., vol. 112, no. 3, p. 295, 1965.
- (参 3.2.1-18) H. Uchida and E. Fromm, “Kinetics of hydrogen absorption by titanium, tantalum, tungsten, iron and palladium films with and without oxygen preabsorption at 300 K,” J. Less Common Met., vol. 95, no. 1, pp. 139-146, Nov. 1983.
- (参 3.2.1-19) L. A. Gypen, M. Brabers, and A. Deruyttere, “Corrosion resistance of tantalum base alloys. Elimination of hydrogen embrittlement in tantalum by substitutional alloying,” Mater. Corros. und Korrosion, vol. 35, no. 2, pp. 37-46, Feb. 1984.
- (参 3.2.1-20) W. A. Spitzig and C. V. Owen, “Effect of the nitrogen-to-hydrogen ratio on the mechanical behavior of vanadium, niobium and tantalum,” Mater. Sci. Eng., vol. 91, pp. 97-104, Jul. 1987.
- (参 3.2.1-21) S. SEMBOSHI, T. J. KONNO, N. MASAHASHI, and S. HANADA, “Microstructural Observation of Ordered β -Ta₂H in Hydrogenated Tantalum,” Metall. Mater. Trans. A, vol. 38, no. 5, pp. 956-963, Jun. 2007.
- (参 3.2.1-22) S. Semboshi, N. Masahashi, and S. Hanada, “Multiple cracking of tantalum by hydrogenation,” Metall. Mater. Trans. A, vol. 34, no. 3, pp. 685-690, Mar. 2003.
- (参 3.2.1-23) C. V. Owen and T. E. Scott, “Relation between hydrogen embrittlement and the formation of hydride in the group V transition metals,” Metall. Trans., vol. 3, no. 7, pp. 1715-1726, Jul. 1972.
- (参 3.2.1-24) W. A. Spitzig, C. V. Owen, and T. E. Scott, “The effects of interstitials and hydrogen-interstitial interactions on low temperature hardening and embrittlement in V, Nb, and Ta,” Metall. Trans. A, vol. 17, no. 7, pp. 1179-1189, Jul. 1986.
- (参 3.2.1-25) W. A. Spitzig, C. V. Owen, and T. E. Scott, “Effects of nitrogen on the mechanical behavior of hydrogenated V, Nb, and Ta,” Metall. Trans. A, vol. 17, no. 3, pp. 527-535, Mar. 1986.
- (参 3.2.1-26) V. A. Marichev, “Degree of coverage by adsorbed hydrogen atoms of the surface of the passivating film on the metal at a crack tip in corrosion cracking of constructional materials,” Sov. Mater. Sci., vol. 21, no. 1, pp. 5-11, 1985.

(参 3.2.1-27) F. Malik, "A study of passive films on valve metals," *Thin Solid Films*, vol. 206, no. 1-2, pp. 345-348, Dec. 1991.

(参 3.2.1-28) J. L. Waisman, R. Toosky, and G. Sines, "Uphill diffusion and progressive embrittlement: hydrogen in titanium," *Metall. Trans. A*, vol. 8, no. 8, pp. 1249-1256, Aug. 1977.

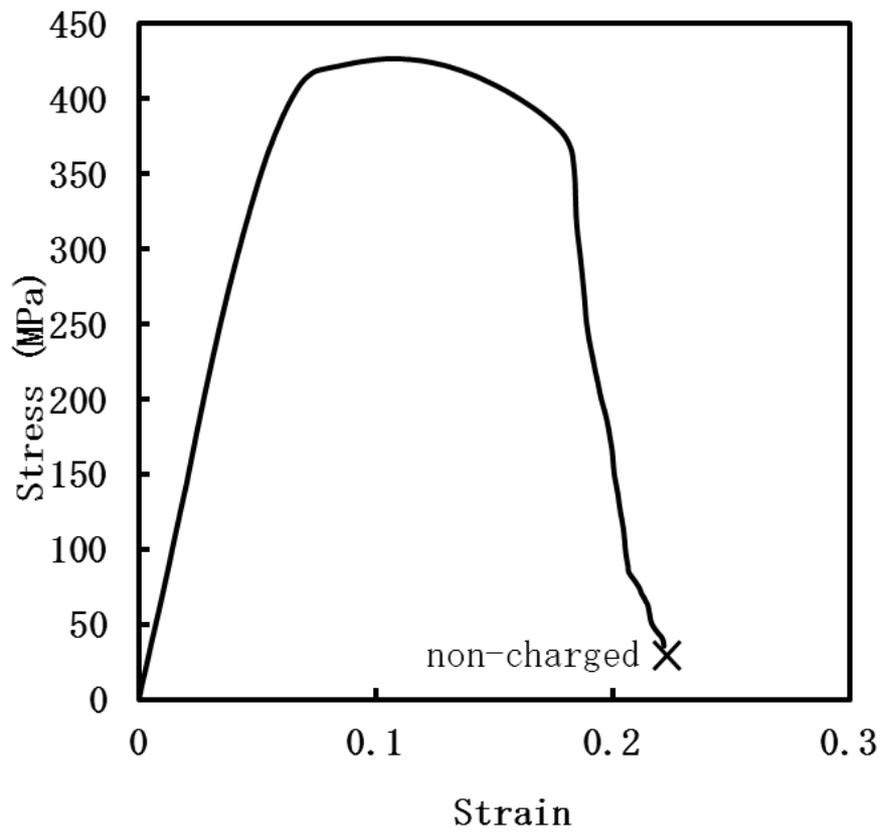


図 3.2.1-12(a) 異材継手における応力-ひずみ線図(未チャージ材)

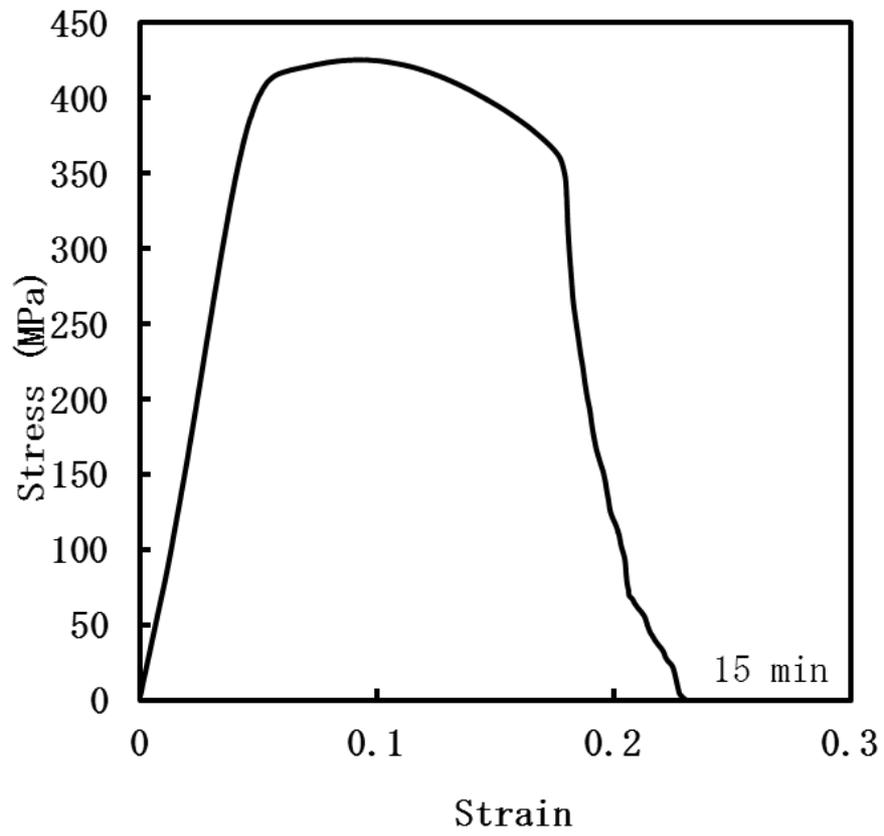


図 3. 2. 1-12 (b) 異材継手における応力-ひずみ線図(15 分チャージ材)

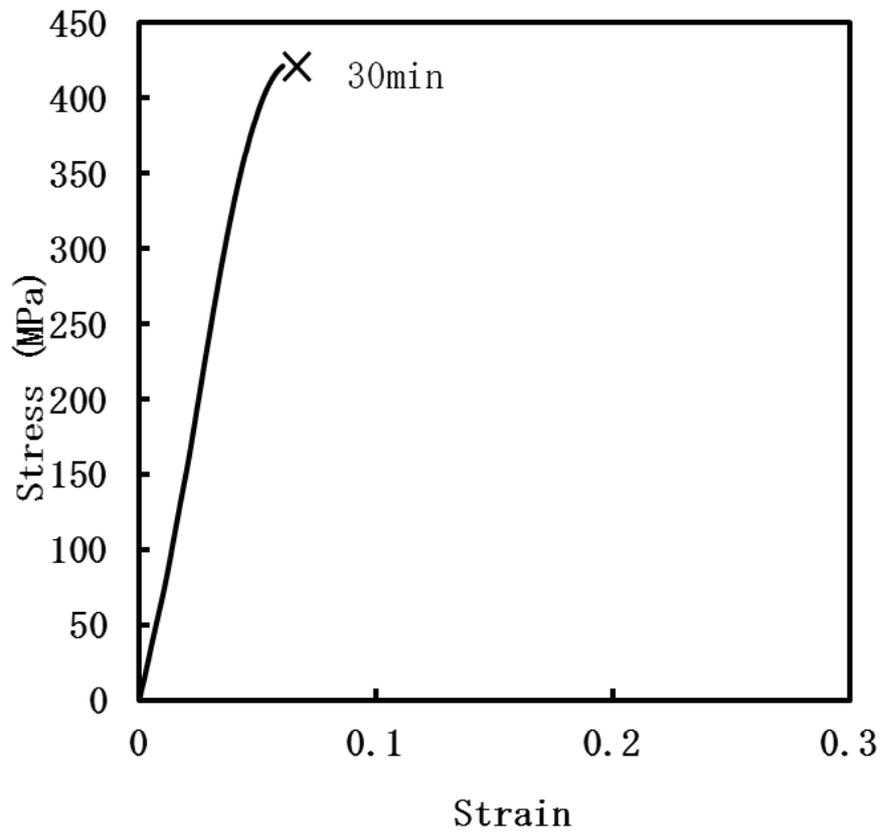


図 3. 2. 1-12 (c) 異材継手における応力-ひずみ線図(30 分チャージ材)

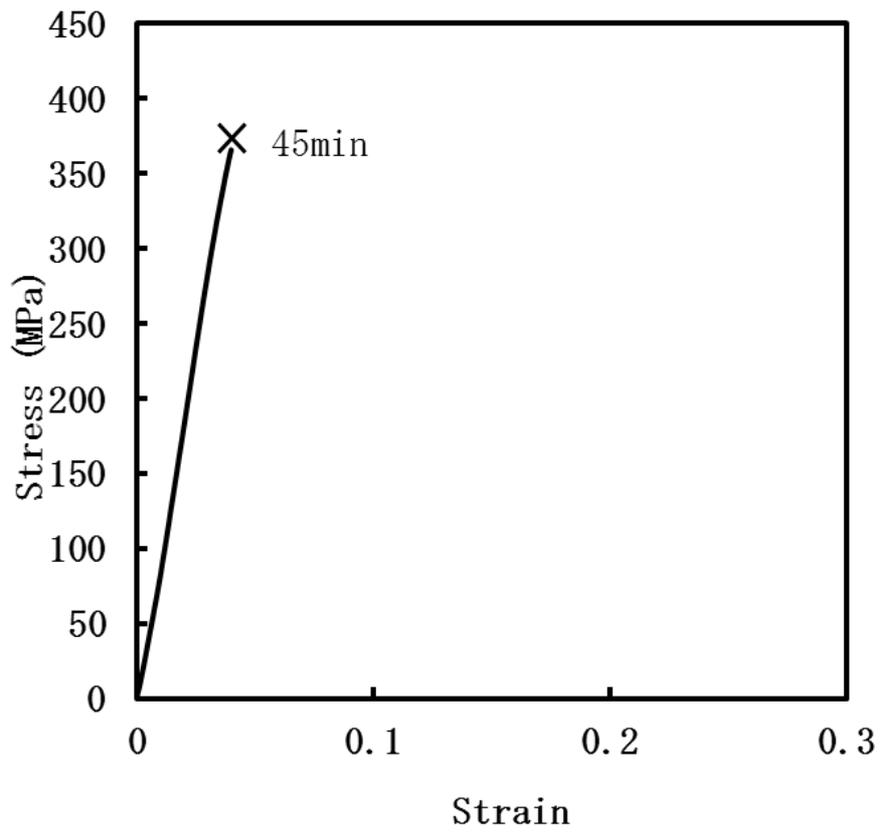


図 3. 2. 1-12 (d) 異材継手における応力-ひずみ線図(45 分チャージ材)

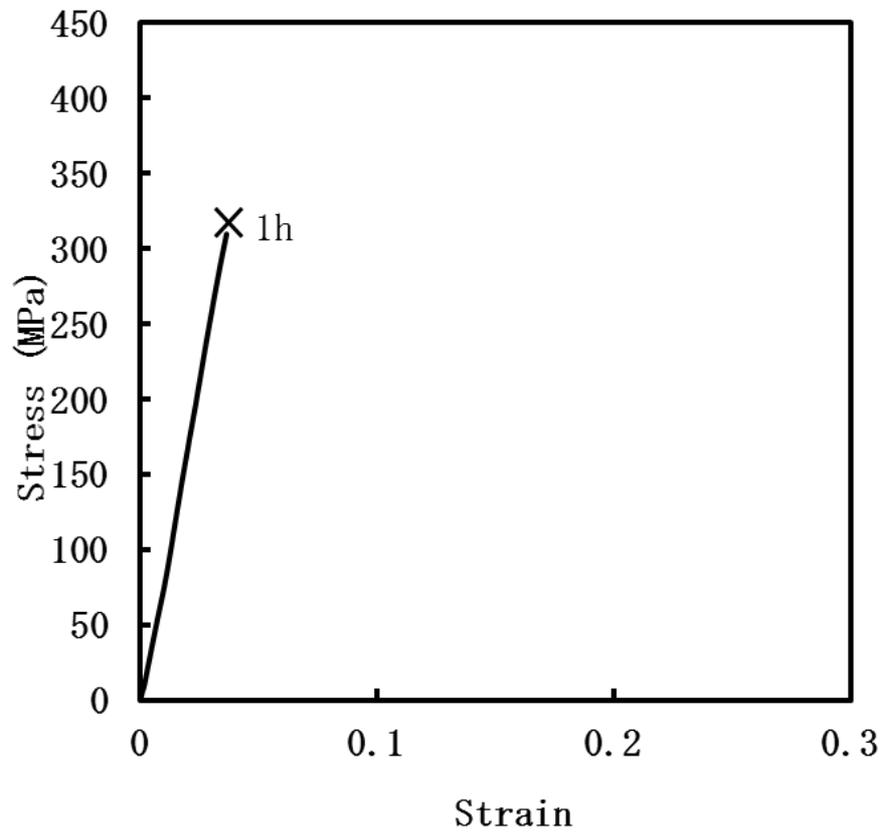


図 3. 2. 1-12 (e) 異材継手における応力-ひずみ線図(60 分チャージ材)

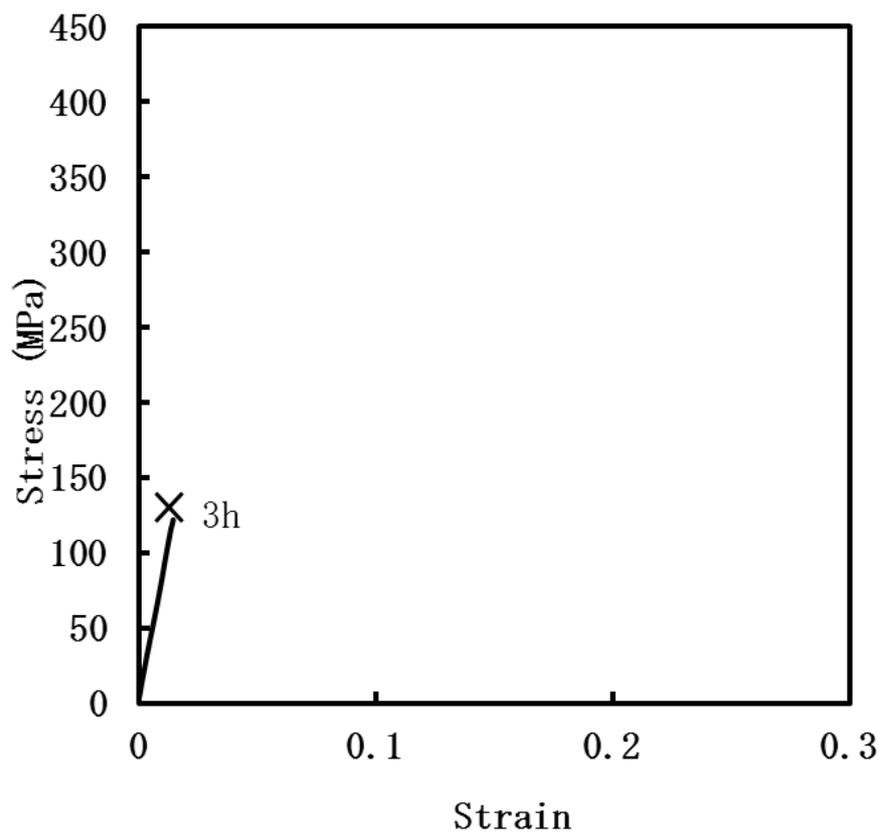


図 3. 2. 1-12(f) 異材継手における応力-ひずみ線図(180 分チャージ材)

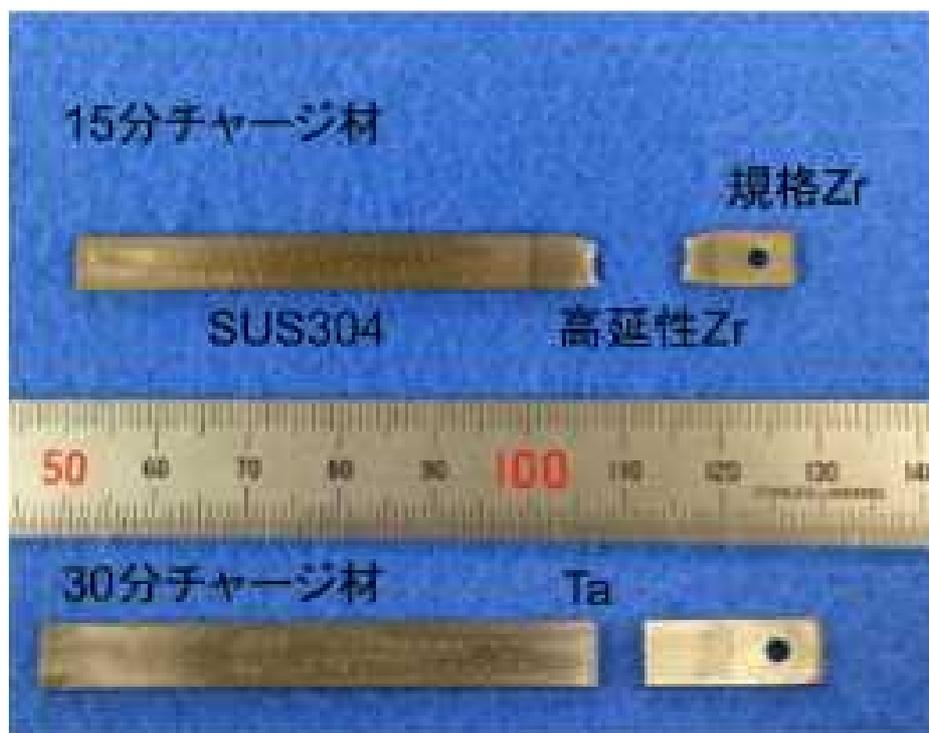
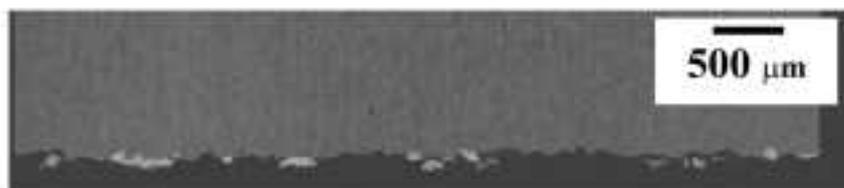


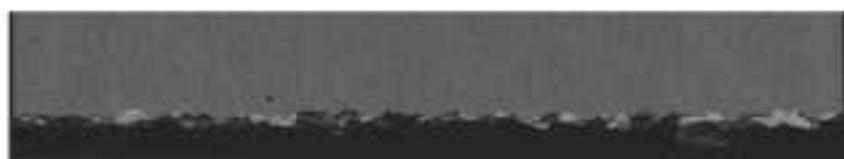
写真 3.2.1-1 引張試験後の試験片外観写真

水素チャージ
時間

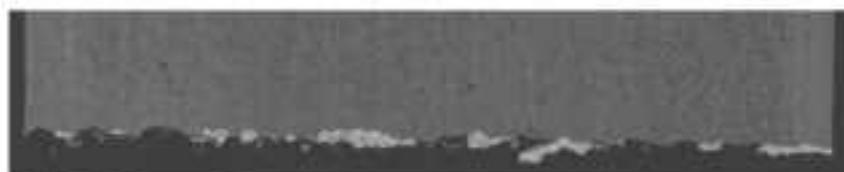
30分



45分



60分



180分



1440分



図 3.2.1-13 異材接合継手の水素チャージ後引張試験片の側面観察 SEM 写真

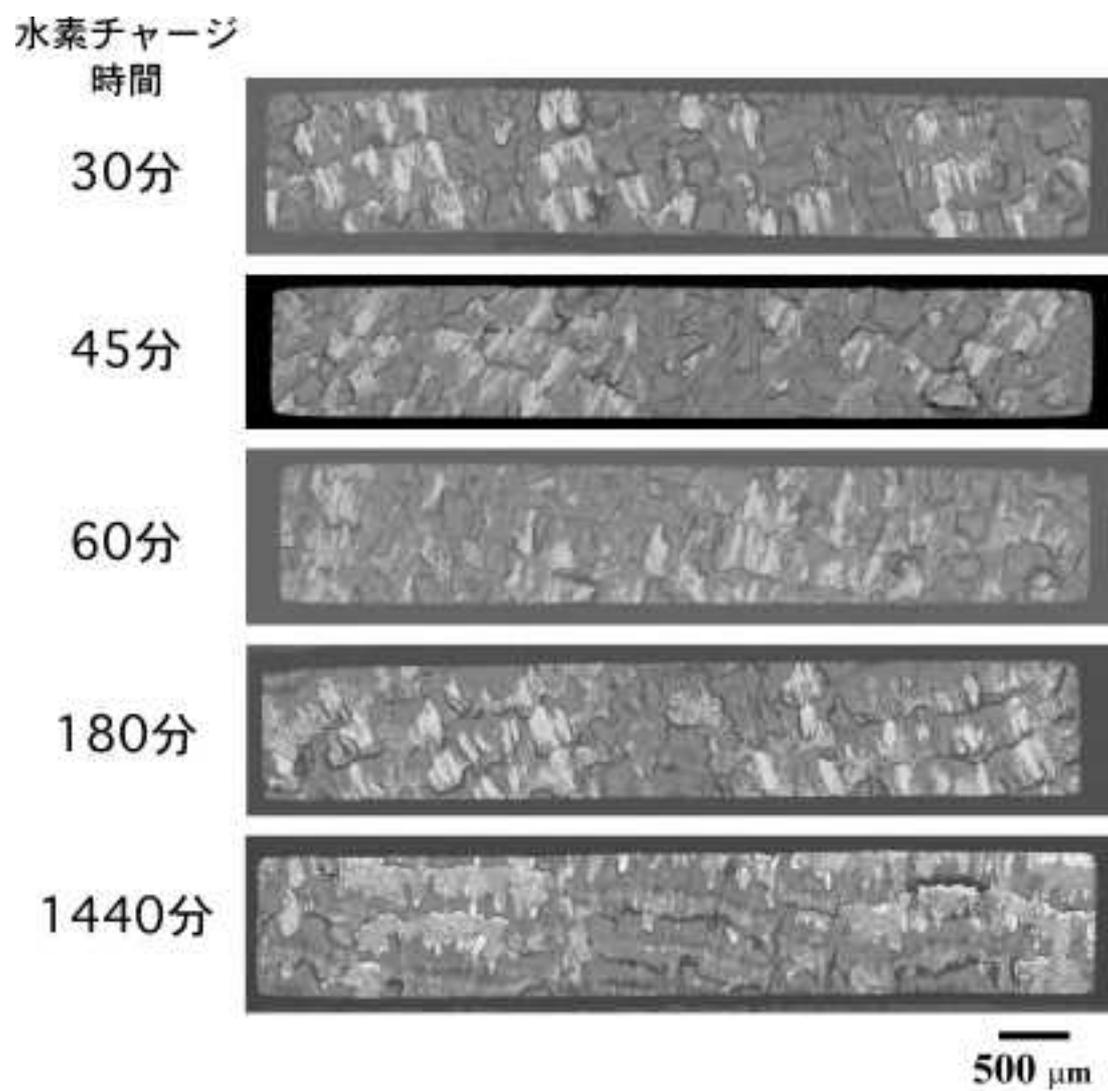


図 3.2.1-14 異材接合継手の水素チャージ後引張試験片の破面観察 SEM 写真

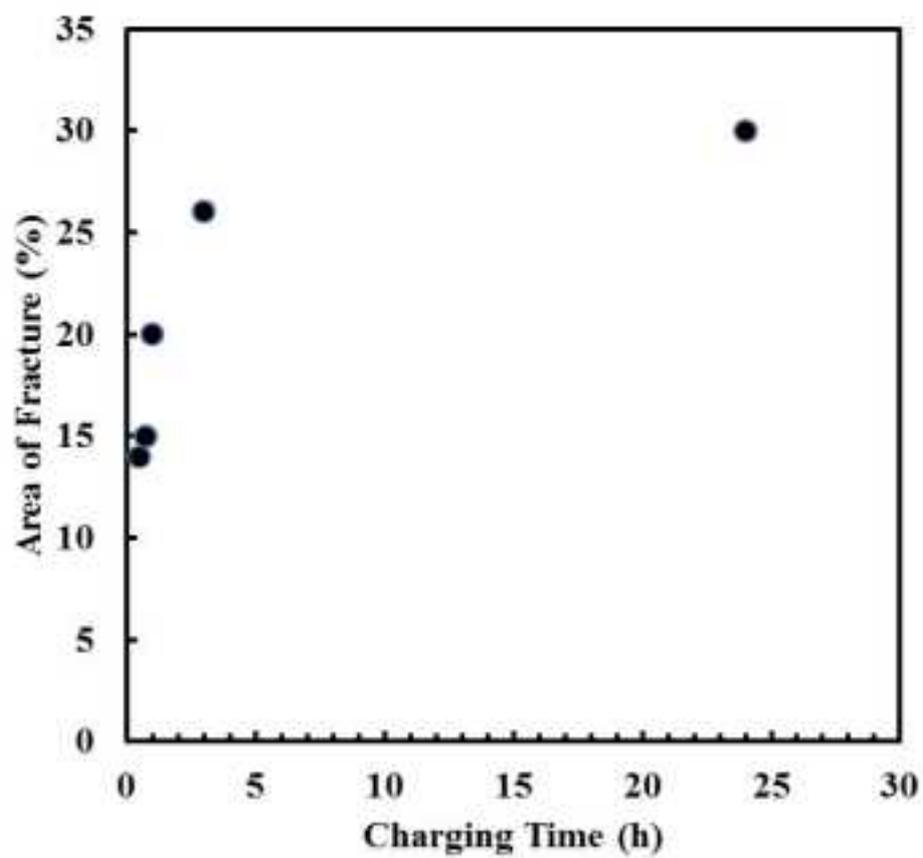


図 3.2.1-15 破断面積率に占める Ta リッチ合金面積率と水素チャージ時間との関係

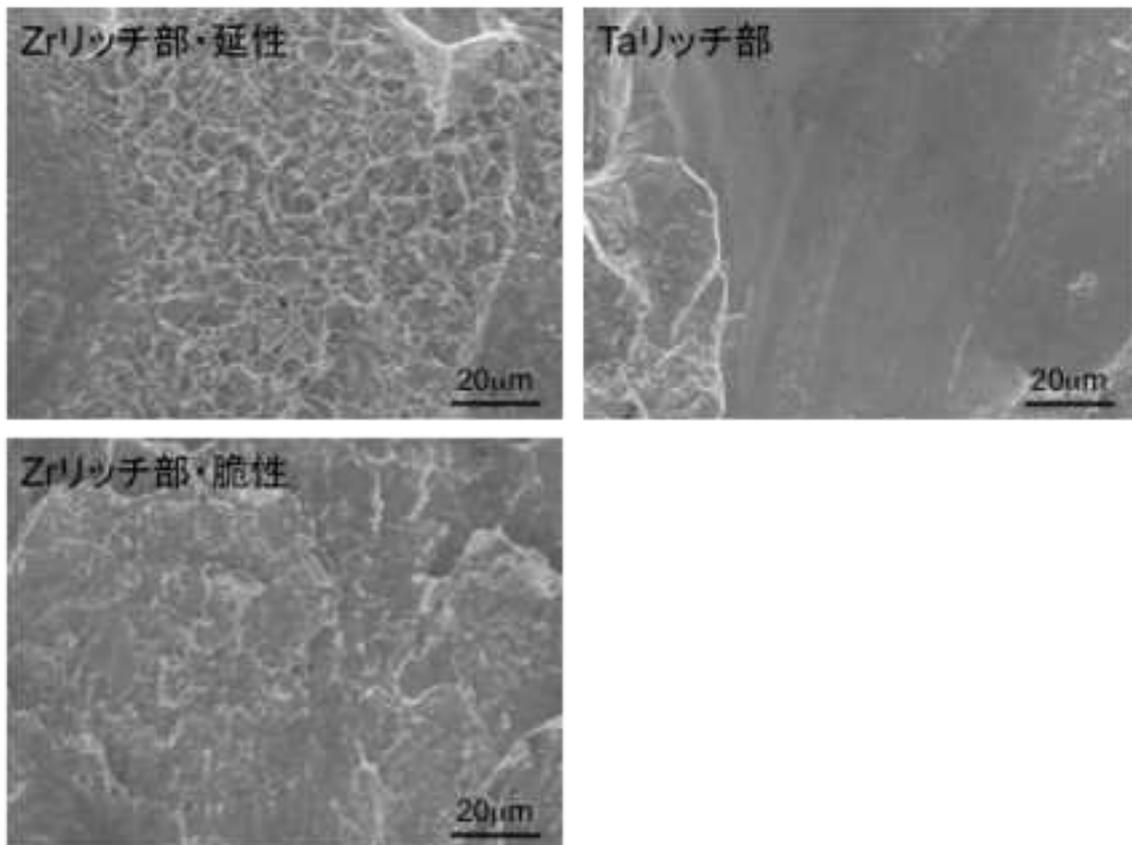


図 3. 2. 1-16 実機相当異材接合継ぎ手の水素チャージ後引張試験後の破断面 SEM 写真
(1 時間チャージ材)

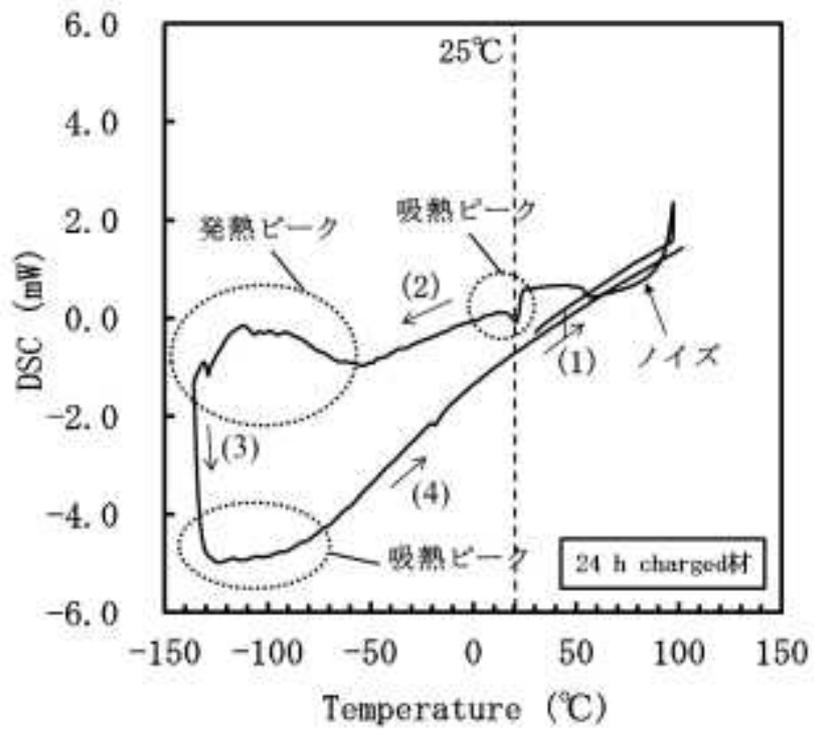


図 3. 2. 1-17 Zr-50at%Ta 合金より得られた DSC 曲線

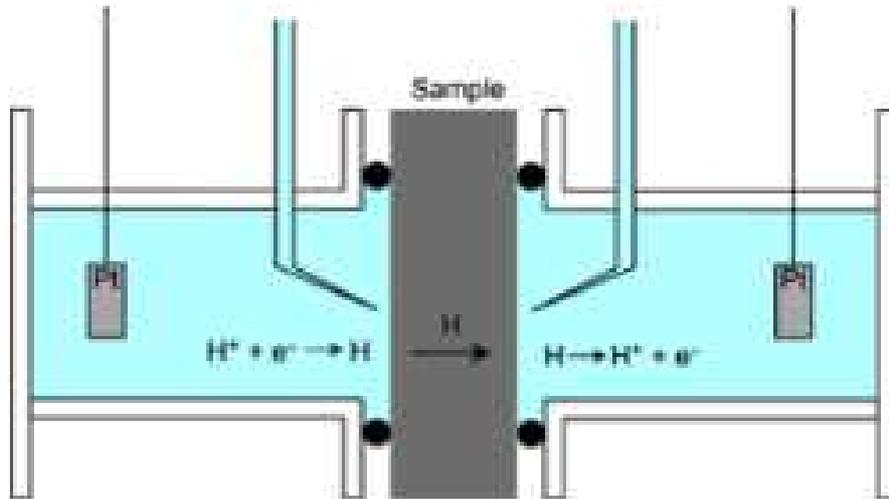


図 3. 2. 1-18 電気化学的水素透過試験装置の模式図

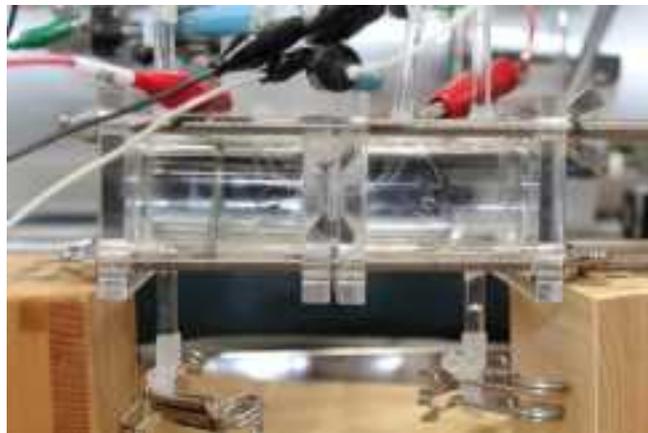


写真 3. 2. 1-2 水素透過試験装置の外観

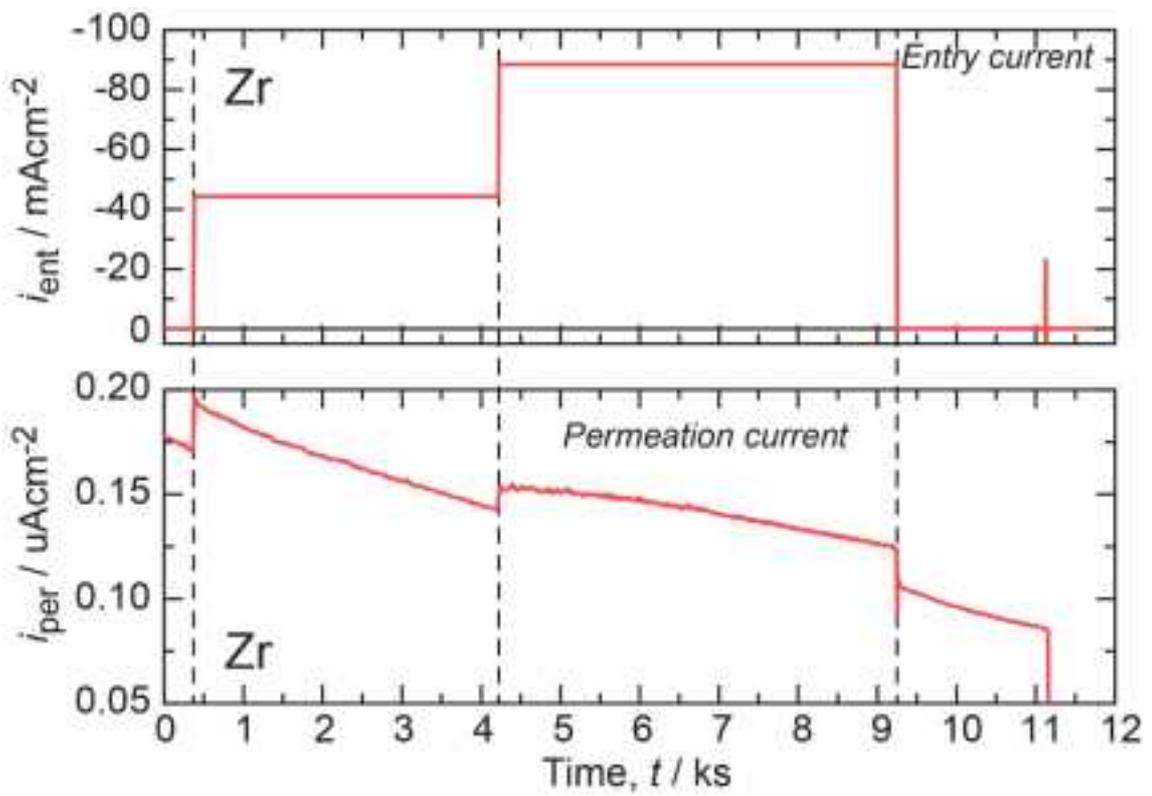


図 3.2.1-19(a) 水素透過試験より得られた Zr における透過電流の時間変化

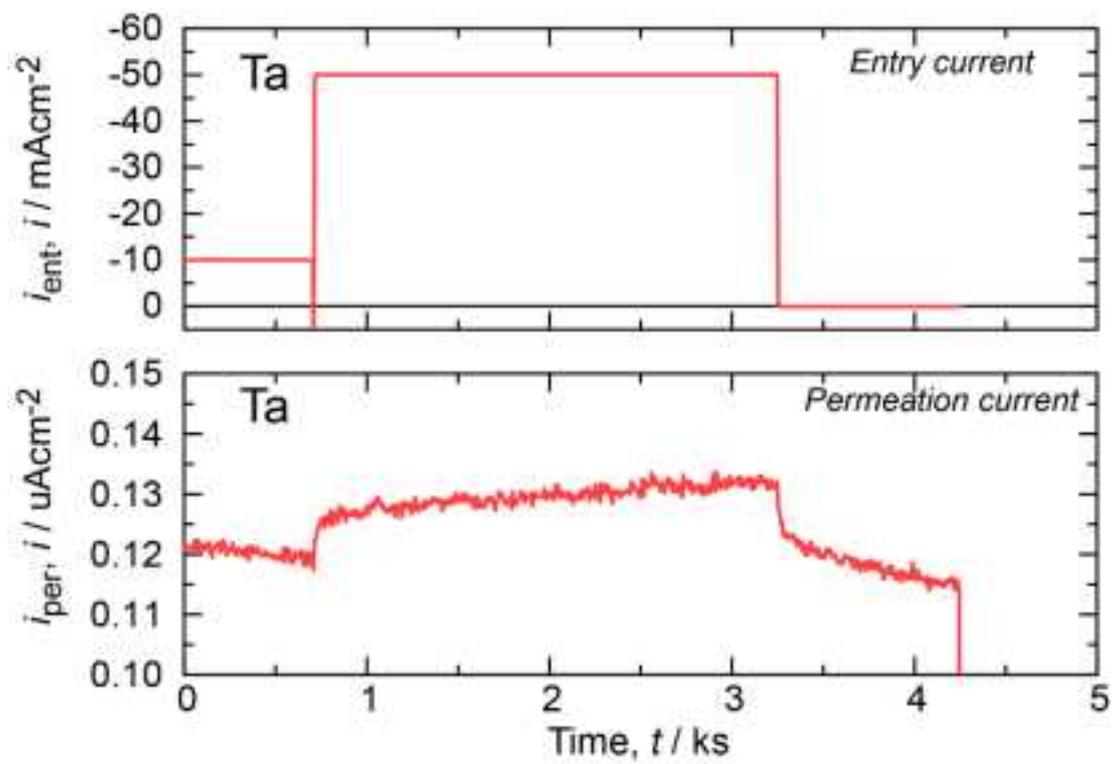


図 3. 2. 1-19 (b) 水素透過試験より得られた Ta における透過電流の時間変化

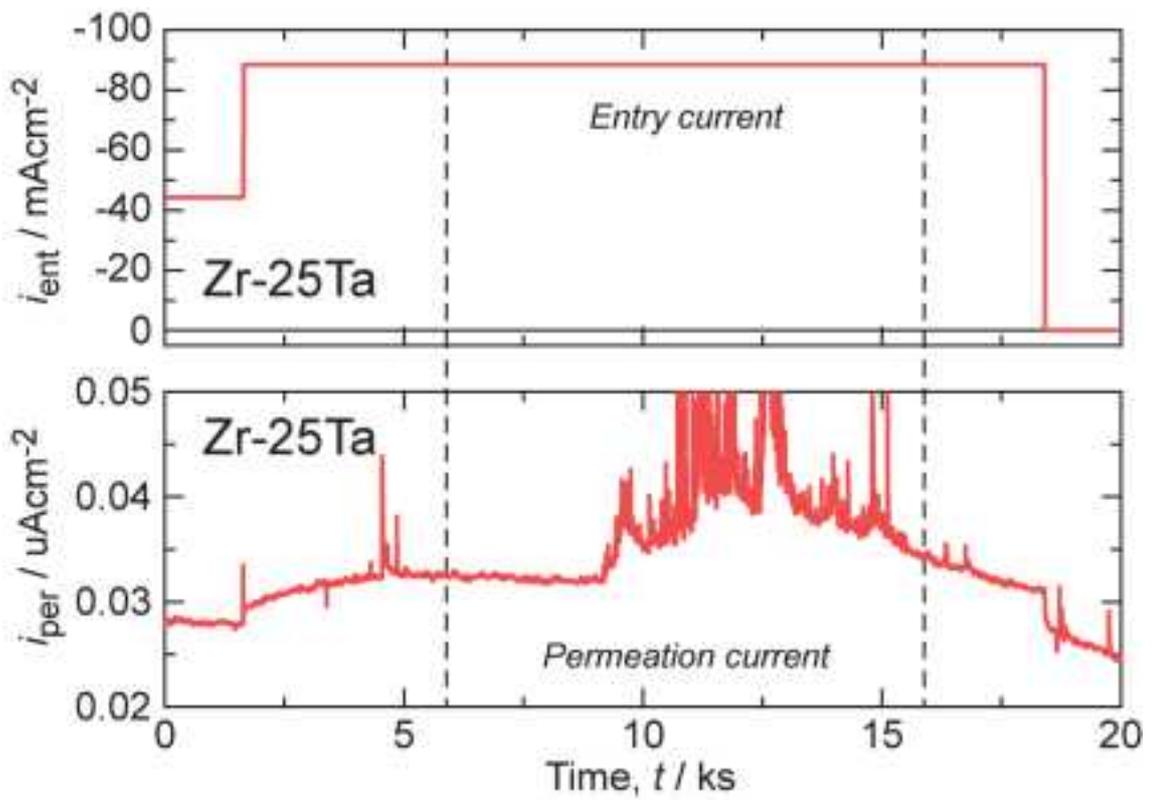


図 3. 2. 1-20(a) 水素透過試験より得られた Zr-25aT%Ta 合金における透過電流の時間変化

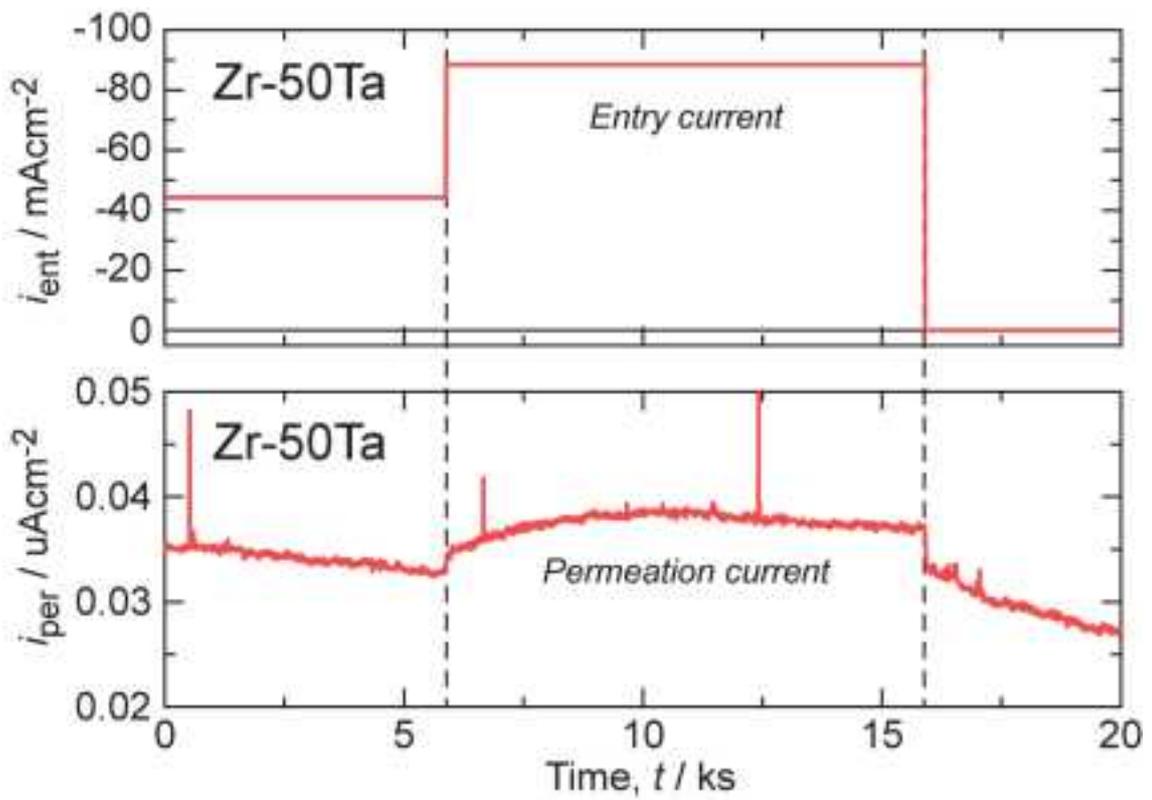


図 3. 2. 1-20(b) 水素透過試験より得られた Zr-50aT%Ta 合金における透過電流の時間変化

表 3.2.1-3 電気化学的水素透過法により得られた水素拡散係数

金属	水素拡散係数 (m ² /s)
Zr	1.9×10^{-10}
Zr-25at%Ta	3.2×10^{-10}
Zr-50at%Ta	3.0×10^{-10}
Ta	3.0×10^{-10}

3.3. まとめ

環境割れに関する試験研究では、最も Pu 濃度が高い溶液を扱う Zr 製の加熱機器である Pu 濃縮缶を想定し、数百 g/L の高濃度 Pu を含む沸騰硝酸溶液の環境中での応力腐食割れの発生条件（しきい値）及び発生メカニズムに関する技術的情報を取得することを目的として、高濃度 Pu 硝酸溶液中における Zr の腐食環境を電気化学測定により調べるとともに、同等の腐食環境を電気化学的手法により再現した硝酸溶液中で応力腐食割れ評価試験を行った。また、硝酸以外の酸（硫酸）を用いたアノード分極測定を実施し、変色皮膜の発生には硝酸根の存在が重要である事を明らかにした。

また、Zr/Ta/SUS304 より構成される異材継手の水素ぜい化割れに関する技術的知見（メカニズム、発生条件（しきい値）、発生部位及び検査方法）を取得することを目的として、硝酸溶液中に置ける水素吸収挙動、水素ぜい化挙動及び水素侵入・拡散挙動に関する試験を実施した。

平成 27 年度は、応力腐食割れについては、硝酸濃度をパラメータとした電気化学的手法を用いた引張試験を行うとともに、応力腐食割れ発生と変色皮膜成長との関係及び変色皮膜の生成条件を確認するための試験データを取得した。また、Zr の SCC 発生電位と硝酸濃度との関係をまとめ実燃料硝酸溶液および Pu 硝酸溶液における Zr の腐食電位とを比較し、SCC 発生の電位とでは 0.5～0.6V の差があることを示した。

また、水素ぜい化割れについては、異材継手を対象とした試験を実施した。その結果、放射線分解水素は Ta を含む合金では吸収が阻害されること、水素チャージによる水素ぜい化挙動の検討では水素ぜい化は Zr/Ta 界面の合金部を進展することを示した。また、電気化学的水素透過法を用い Zr、Ta および Zr-Ta 合金の水素拡散係数を測定するとともに、文献値予測値と比較した。その結果、実機異材接合継手を考慮すると、Zr は水素化物成長速度を、Ta および Zr-Ta 合金は水素拡散係数を用いて水素侵入の経時変化を検討することが妥当であると考えられた。

さらに Ta における水素吸収挙動に関する過去の研究事例について文献調査を行い、水素吸収に及ぼす酸化皮膜影響および水素吸収挙動について整理した。

4. 外部専門家のレビュー

本研究の成果は安全規制の技術的な根拠に資することから、研究計画、試験方法及び取得したデータの透明性及び客観性を高めるために、原子力機構の安全研究委員会の下に設ける原子力機構外の専門家による再処理施設経年変化研究専門部会を設置・運営し、有識者からの意見を参考とするとともに技術的側面からのレビューを受けた。

平成 27 年 11 月 27 日に開催した第 15 回の専門部会においては以下のような講評を得た。

- ・ 順調にすすんでいる印象を受けた。計画しているデータをとっていただいて、議論を行っていただきたい。
- ・ 腐食についてデータが多く議論しにくい印象を受けた。もう少しまとめたほうがよい。みんなで議論ができるようなプレゼンテーションが望ましい。

また、平成 28 年 2 月 23 日に開催した第 16 回の専門部会においては以下のような講評を得た。

- ・ 腐食試験について、単純な物質移動ではないという印象を受ける。全ての要素を厳密に考えるのは難しいので、温度依存性等の影響を簡単にモデル化するなどを考えながら、ゴールのイメージを考えながら進めてほしい。
- ・ 予定した研究は大体着手して進行中またはデータ取得済みということで、H27 年度の研究は順調に進んでいると思う。
- ・ データが増えてくるとまとめ方が難しくなる。研究のまとめを考慮しながら研究を進めてほしい。

5. あとがき

再処理施設の使用済燃料溶解槽や Pu 濃縮缶などの材料腐食データを様々溶液条件下で取得し、商用再処理施設の高レベル廃液濃縮缶の腐食進展予測式の策定やプルトニウム濃縮缶の応力腐食割れの関する技術的知見の取得を進めた。また、ジルコニウム／タンタル／ステンレス鋼異材継手の水素ぜい化割れに関するデータの取得を進めた。

腐食に関する試験研究では、減圧操作により沸点を下げて加熱濃縮する商用再処理施設の高レベル廃液濃縮缶を想定し、溶液組成及び運転条件が腐食に及ぼす影響を明らかにするための試験を継続した。模擬金属イオンを用いた腐食試験等により、検討を進めている腐食進展評価式を構築するための試験及び実機腐食環境の評価の為に Np を用いた価数変化データ及び電気化学データの取得を継続実施した。また、Np を用いた腐食試験データを取得した。

- 溶液組成及び運転条件の腐食への影響評価試験より、減圧環境下における温度、圧力、硝酸濃度、金属イオン濃度が腐食速度等に及ぼす影響に関する試験データを取得し、それらを用いた腐食進展評価式を策定の上、妥当性を検証した。さらに、腐食進展評価式を逸脱する加速因子評価として、減圧沸騰の影響を評価し、非沸騰時より腐食が加速することを確認した。
- 硝酸溶液中の金属イオン価数変化挙動と硝酸由来化学種濃度の関係を整理するために、金属イオン酸化反応中に気相中へ溶液より排出される窒素酸化物濃度や溶液中の亜硝酸濃度を調べ、反応機構を検討した。
- 硝酸溶液中の高酸化性金属イオンの腐食への影響評価手法の検討として、硝酸濃度、亜硝酸濃度、酸化性金属イオン濃度の原子価別の濃度等を、化学平衡に関する熱力学モデルを構築し、シミュレーション計算手法を用いて実験結果を解析した。
- 腐食に及ぼす溶液沸騰の影響について文献調査結果を元に考察した。
- ネプツニウムを含む硝酸溶液を作成し、伝熱面腐食試験を実施し、腐食速度を取得した。さらに、電気化学試験結果と比較し、ネプツニウムの腐食加速効果と模擬金属イオン（バナジウム）を使用した試験結果の検証を行った。
- 減圧沸騰条件下でのネプツニウムの価数変化に関するデータを取得し、実機条件（硝酸濃度 8M, 328K, 6.7kPa 沸騰）においても、Np(V)の酸化が進行する事を確認した。

環境割れに関する試験研究のうち、ジルコニウム製機器の応力腐食割れ試験では、プルトニウム濃縮缶を想定し、数百 g/L の高濃度プルトニウムを含む沸騰硝酸溶液の環境中での応力腐食割れの発生条件（しきい値）及び発生メカニズムに関する技術的情報を取得することを目的として、高濃度プルトニウム硝酸溶液中におけるジルコニウムの腐食環境を電気化学測定により調べるとともに、同等の腐食環境を非放射性的の模擬金属イオン及び電気化学的に再現した硝酸溶液中で応力腐食割れ評価試験を行った。硝酸濃度をパラメ

ータとした電気化学データ取得試験引張試験を行うとともに、応力腐食割れ発生と変色皮膜成長との関係及び変色皮膜の生成条件を確認するための試験を行った。その結果、硝酸濃度をパラメータとした電気化学的手法を用いた引張試験を行うとともに、応力腐食割れ発生と変色皮膜成長との関係及び変色皮膜の生成条件を確認するための試験データを取得した。また、Zr の SCC 発生電位と硝酸濃度との関係をまとめ実燃料硝酸溶液および Pu 硝酸溶液における Zr の腐食電位とを比較し、SCC 発生の電位とでは 0.5～0.6V の差があることを示した。

環境割れに関する試験研究のうち、異材接合継手の水素ぜい化割れに関する試験では、ジルコニウム／タンタル／ステンレス鋼より構成される異材継手の水素ぜい化割れに関する技術的知見（メカニズム、発生条件（しきい値）、発生部位及び検査方法）を取得することを目的として、硝酸溶液中に置ける水素吸収挙動、水素ぜい化挙動及び水素侵入・拡散挙動に関する試験を実施した。実機相当の異材接合継手を対象とした水素吸収ぜい化割れ評価試験や発生条件検討のための基礎データ取得試験を実施した。異材継手を対象とした試験を実施した結果、放射線分解水素は Ta を含む合金では吸収が阻害されること、水素チャージによる水素ぜい化挙動の検討では水素ぜい化は Zr/Ta 界面の合金部を進展することを示した。また、電気化学的水素透過法を用い Zr、Ta および Zr-Ta 合金の水素拡散係数を測定するとともに、文献値予測値と比較した。その結果、実機異材接合継手を考慮すると、Zr は水素化物成長速度を、Ta および Zr-Ta 合金は水素拡散係数を用いて水素侵入の経時変化を検討することが妥当であると考えられた。さらに Ta における水素吸収挙動に関する過去の研究事例について文献調査を行い、水素吸収に及ぼす酸化皮膜影響および水素吸収挙動について整理した。

なお、本事業の実施にあたっては、研究成果の客観性、公正さをより高めるために再処理施設経年変化研究専門部会を設置し、試験研究及び調査研究について各年度の研究計画及び研究結果について外部専門家のレビューを受けた。